
NYPL RESEARCH LIBRARIES
3 3433 06274184 2



ANNALES

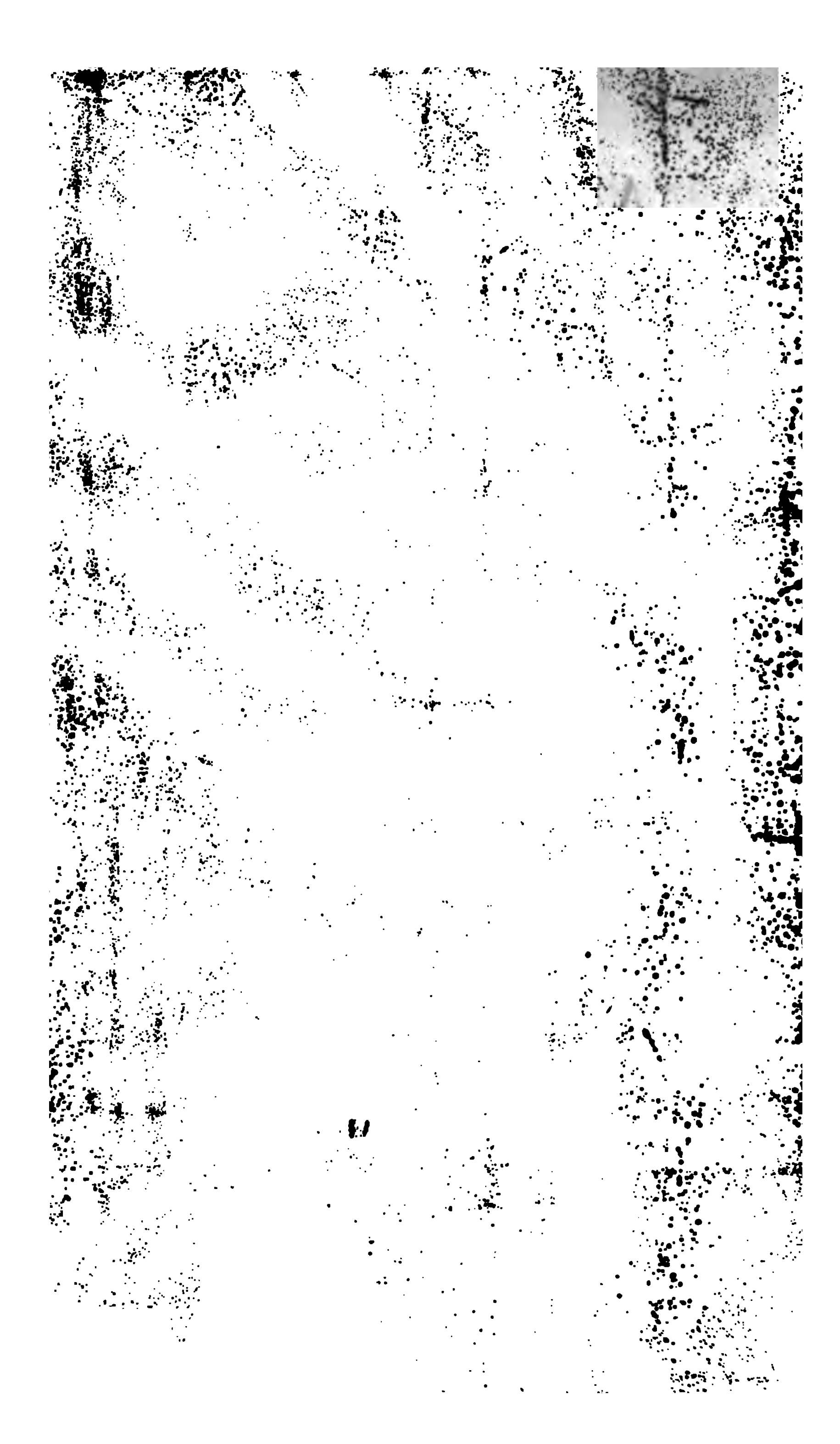
DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

TOME LXV.

Annales

IMPRIMERIE DE E.-J. BAILLY,
PLACE SORBONNE, N° 2.



ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

Mémoire sur la Polarisation de la Chaleur ;

PAR M. MELLONI.

SECONDE PARTIE (1).

Dans la première partie de ce Mémoire nous avons vu que les rayons calorifiques transmis par un couple de tourmalines, qui polarisent complétement la lumière, éprouvent tous les degrés de polarisation. Certaines espèces de chaleur traversent en quantité sensiblement égale les deux plaques, quelle que soit la position parallèle ou perpendiculaire que l'on donne à leurs axes de cristallisation. D'autres passent en proportions différentes dans ces deux directions des axes ; d'autres enfin

---

(1) Voir pour la première partie, t. LXI, p. 375 de ces Annales.

ne peuvent traverser le système que dans le cas où les axes de cristallisation sont parallèles.

En examinant le mode suivant lequel la polarisation de la lumière devient sensible au moyen des tourmalines, nous avons montré que, malgré les grandes différences d'effet présentées par les diverses espèces de chaleur, il n'était pas nécessaire d'admettre pour chacune d'elles une aptitude différente à se polariser; mais que toutes, au contraire, pouvaient subir une polarisation égale et complète dans l'intérieur des tourmalines, et paraître cependant plus ou moins polarisées à leur émergence. Il suffit pour cela de supposer que les tourmalines réfractent doublement toute sorte de chaleur rayonnante, et que, dans chaque cas particulier, l'un des deux faisceaux provenant de cette double réfraction soit plus ou moins absorbé pendant la traversée. Les deux faisceaux réfractés étant de même intensité, polarisés à angle droit et sensiblement superposés, on conçoit qu'en sortant des plaques ils ne présenteront aucun indice de polarisation s'ils ont éprouvé le même degré d'absorption : mais si l'un d'eux a perdu dans le passage une plus grande portion de son intensité, l'autre donnera nécessairement à l'émergence des signes de polarisation; et les apparences de ce phénomène deviendront tout-à-fait semblables à celles que présente la lumière lorsque l'un des deux faisceaux réfractés sera entièrement absorbé dans l'intérieur des plaques.

Suivant cette manière de voir, l'action plus ou moins absorbante des tourmalines sur un seul des faisceaux de la chaleur doublement réfractée rentrerait, pour ainsi [illegible] classe des faits que nous avons observés en

étudiant la simple transmission calorifique par les corps solides et liquides, et tous les rayons de chaleur seraient, comme les lumières de toutes les couleurs, susceptibles de la polarisation complète par les forces qui produisent la réflexion et la réfraction. Cette dernière conclusion ressort en effet, avec la plus grande évidence, des expériences nombreuses que nous allons rapporter.

On sait qu'un faisceau de lumière ordinaire qui traverse sous une certaine inclinaison une série de plaques parallèles de verre ou d'autre substance diaphane se polarise perpendiculairement au plan de réfraction; de manière que si on présente aux rayons émergens une seconde série de plaques sous la même inclinaison, la lumière passe au travers, ou se trouve en grande partie interceptée, selon que l'on dispose le second plan de réfraction parallèlement ou perpendiculairement au premier.

Pour voir si des effets analogues se reproduisent relativement à la chaleur rayonnante, il n'y aurait qu'à soumettre ces deux piles obliques de glaces, dont les plans de réfraction seraient rendus successivement parallèles ou perpendiculaires, à l'épreuve du thermomultiplicateur. Mais si les plaques sont suffisamment nombreuses, la quantité de chaleur émergente devient très faible et à peine appréciable aux instrumens les plus délicats, surtout pour les sources à basse température dont les rayons éprouvent une absorption presque complète en pénétrant les premères couches vitreuses. On pourrait substituer avec le plus grand succès le sel gemme au verre; mais ici se présente la difficulté de se procurer plusieurs plaques assez larges et assez pures de cette substance. C'est pour obvier en grande partie à ces divers inconvé-

imagina le premier de polariser la
…uit en lames très minces, lequel
… que tous les corps solides et li-
… grande exiguité, des portions nota-
… rayonnante lancée par une source

…

… indiqué quelques uns des résultats aux-
… M. Forbes au moyen des piles de mica. La
… calorifique, obtenue au moyen de deux piles
… chaque, fut loin d'être complète, car elle
… toujours inférieure à la moitié, tandis qu'elle
… de $\frac{9}{10}$ environ pour la lumière. Mais ce qui
… surtout attirer l'attention des physiciens, c'était
… grande différence qu'il observa entre la proportion de
… polarisée selon la nature de la source ; car, à
… de circonstances, ces mêmes piles micacées lui
donnèrent $\frac{29}{100}$ de polarisation pour la chaleur d'une lampe

(1) Ce fait résulte d'un grand nombre d'expériences que j'ai exécutées sur le verre, le cristal de roche, la chaux sulfatée, le mica, l'eau, l'alcool, etc. Il est intimement lié avec le phénomène de transmission décroissante que présente en général une lame donnée successivement exposée à la chaleur rayonnante des sources à température de moins en moins élevée. Il a aussi la plus grande relation avec la proportion très variée de chaleur qui passe par le même corps lorsqu'on le soumet aux rayons calorifiques émergens de différentes substances. En cherchant son analogue dans la lumière, on trouve, ainsi que je l'ai montré ailleurs (tom. LV, pag. 361 de ces Annales), que toutes les substances diaphanes, le sel gemme excepté, se comportent absolument sur la chaleur rayonnante comme le font les milieux colorés sur la lumière ; et en effet, la coloration, qui diminue la transparence des corps exposés à plusieurs qualités de rayons lumineux, se perd tout-à-fait lorsqu'on les réduit en lames très minces ; de … ces couches exiguës deviennent alors également per-
m… tes de rayons colorés.

d'Argant, $\frac{24}{100}$ pour la lampe de Locatelli, $\frac{56}{100}$ pour une flamme d'alcool, $\frac{40}{100}$ pour le platine incandescent, $\frac{22}{100}$ pour le cuivre à une température de 390 à 400°, $\frac{17}{100}$ pour un creuset de fer chauffé par le mercure à 280°, et $\frac{6}{100}$ pour un vase plein d'eau bouillante.

Ces nombres, rapprochés des indices de polarisation si variables avec la nature des rayons calorifiques que donne le même système de tourmalines, pourraient faire croire au premier abord que les différentes espèces de chaleur sont réellement plus ou moins aptes à la polarisation. Mais en examinant attentivement la manière dont les résultats de M. Forbes ont été obtenus, il est facile de se convaincre que les nombres que nous venons de rapporter ne représentent nullement les quantités de chaleur polarisées. En effet, pour mesurer et comparer entre elles ces quantités de chaleur, M. Forbes a eu recours à la même méthode que j'ai employée lorsqu'il s'agissait de mettre hors de doute la constance ou la variabilité de la transmission calorifique des diverses substances diathermanes en passant de l'une à l'autre source calorifique : c'est-à-dire qu'il a fait varier la distance entre la source et le thermoscope afin de rendre à peu près constante la quantité de chaleur rayonnée sur l'instrument. Or, il est facile de voir qu'un rapprochement plus ou moins grand du foyer calorifique ne peut avoir aucune influence nuisible sur les mesures de transmission, parce que le corps diathermane placé contre l'ouverture de l'écran intermédiaire, ayant de fort petites dimensions, et les sources de chaleur se trouvant toujours à des distances considérables, les rayons les plus excentriques ne s'écartent jamais que de quelques degrés de la perpendiculaire; ce qui ne change pas sensiblement les quantités de cha-

leur réfléchie et absorbée par le corps soumis au rayonnement, ainsi qu'on s'en assure d'ailleurs directement par l'expérience en plaçant la même source calorifique à différentes distances, et en prenant à chaque fois la transmission d'une lame donnée, transmission que l'on trouve constante, si tout est bien disposé pour les observations de ce genre. Mais il n'en est pas de même dans les expériences de polarisation au moyen des piles; car la proportion de chaleur polarisée change, dans le plus grand nombre de cas, avec la moindre variation d'incidence des rayons calorifiques; et le changement d'inclinaison de ces rayons sur les piles devait nécessairement monter à plusieurs degrés dans les expériences que nous examinons, attendu le grand rapprochement de la source au thermoscope, l'étendue des surfaces polarisantes, et l'absence de tout diaphragme intermédiaire.

En outre, M. Forbes a négligé de soustraire son thermomultiplicateur à l'influence de la chaleur absorbée par les lames de mica (1); en sorte que les effets observés représentent la somme des actions exercées sur l'instrument thermoscopique par les deux portions de chaleur qui coexistent toujours dans les phénomènes dépendans du passage des rayons calorifiques par les substances diathermanes, à savoir, la transmission immédiate et la conductibilité. Cette dernière, tout en altérant la valeur absolue de l'indice de polarisation, aurait laissé subsister l'égalité dans la proportion de chaleur polarisée par toutes sortes de sources, si elle avait pu opérer dans ces différens cas avec la même intensité; car tous les rayons calorifiques étant également polarisables, il est évident

d'observations suffira pour montrer et la petite

que la constance de l'action d'échauffement ne pouvait troubler la constance de l'effet dû à la polarisation. Mais la diathermansie du mica étant analogue à celle du verre, la quantité de chaleur qu'il absorbe, et par suite son échauffement propre changent avec la température de la source et altèrent ainsi par cette variation de la cause perturbatrice l'effet constant produit par la cause principale.

Dans une nouvelle série d'expériences qui ont paru dans le dernier volume des *Transactions philosophiques* d'Édimbourg, M. Forbes a évité en partie l'incidence

---

distance à laquelle M. Forbes plaçait ses sources de chaleur, et l'influence très appréciable de l'échauffement des piles sur les résultats :

Source de chaleur, cuivre chauffé à 400° par la flamme d'alcool.
Distance au corps thermoscopique, cinq pouces et demi.

		Déviations du galvanomètre.
Le plan de réfraction d'une pile à 0°, l'autre à	0°	6°,$\frac{1}{2}$
»	90°	5°,$\frac{1}{4}$
»	180°	7°
»	270°	6°
»	0°	7°,$\frac{1}{4}$

(Trans. of the R. S. of Edinb., vol. XIII, part. 1, p. 150.)

Les deux piles étaient placées sous la même inclinaison dans l'intérieur de deux tubes gradués tournant l'un dans l'autre : le premier se trouvait fixé sur l'enveloppe cylindrique du thermomultiplicateur, le second était libre et pouvait se mouvoir de manière à diriger successivement le zéro de la division dans les positions indiquées par le tableau. Si les déviations galvanométriques correspondantes à chacune de ces positions représentaient le seul effet du rayonnement transmis par voie immédiate à travers les piles, les valeurs de la première, de la troisième et de la cinquième observation auraient été évidemment égales entre elles ; et la même chose serait arrivée pour la deuxième et la quatrième observation. Au lieu des deux égalités on a des quantités *croissantes* qui prouvent avec la dernière évidence l'action progressive de l'échauffement des piles.

différente des rayons calorifiques sur les piles en plaçant les sources à une distance constante, trois fois environ plus grande que celle qu'il avait adoptée dans ses premières recherches. Ses résultats se sont rapprochés davantage de l'égalité. En effet, l'indice de polarisation d'un même système de piles inclinées de 34° environ sur l'axe du rayonnement a été $\frac{72}{100}$ à $\frac{74}{100}$ pour la lampe d'Argant, $\frac{72}{100}$ pour le platine incandescent, $\frac{65}{100}$ pour le cuivre chauffé à 400°, $\frac{48}{100}$ pour le creuset de fer rempli de mercure à 280°, et $\frac{44}{100}$ pour le vase plein d'eau bouillante (1).

Mais il restait toujours la perturbation due à l'échauffement des piles, et l'existence seule de cette cause d'erreur, que M. Forbes a laissé subsister dans la disposition de son appareil, rend parfaitement raison des différences observées, sans qu'il soit nécessaire de supposer que les diverses espèces de chaleur subissent, à parité de circonstances, des degrés si différens de polarisation. On peut même démontrer que l'influence de la chaleur acquise par les lames micacées doit opérer dans le sens indiqué par les expériences de M. Forbes ; c'est-à-dire que l'action due à l'échauffement des piles doit diminuer d'autant plus l'indice apparent de polarisation que la température de la source d'où émane le rayonnement est moindre, et voici comment.

Les piles échauffées envoient leur chaleur propre au thermoscope, et si ce rayonnement secondaire est sensible, il altère toujours, ainsi que nous venons de le remarquer, l'effet dû à la chaleur polarisée. Mais l'alté-

(1) R. S. of Edimb., vol. XIII, part. II, Researches on hea

ration produite tend-elle à augmenter l'indice réel de polarisation calorifique, ou le rend-elle moins apparent?

Pour le savoir, j'ai pris du papier bien noirci sur ses deux faces, qui, dans cet état, est absolument athermane, mais qui absorbe, comme on sait, beaucoup de chaleur, et la rayonne de même en abondance.

J'ai substitué un rectangle de ce papier à la pile la plus rapprochée de la source, et j'ai concentré dessus une forte quantité de chaleur au moyen d'une lentille de sel gemme : le plan *virtuel* de réfraction de la feuille noircie était parallèle au plan de rèfraction de la pile postérieure. La chaleur absorbée par le papier et rayonnée ensuite sur la pile échauffait ses feuillets de mica, et ceux-ci lançaient enfin sur le thermomultiplicateur, placé à une petite distance, la chaleur acquise; l'aiguille du galvanomètre s'éloignait graduellement du zéro à mesure que le mica s'échauffait davantage; mais après cinq ou six minutes, comme la source était à température constante, la quantité de chaleur acquise par la pile devenait égale à la quantité de chaleur perdue par le rayonnement et le contact de l'air, et alors l'aiguille prenait une déviation stable qui, dans les circonstances où j'opérais, était de 25 à 26° (1). Cela posé, je tournai le

(1) On sait que les fils d'araignée ne brûlent point lorsqu'on les expose aux rayons solaires concentrés par l'action des plus fortes lentilles. De ce fait isolé, quelques physiciens en ont déduit la conséquence que l'échauffement acquis par les corps minces sous l'action d'un rayonnement calorifique constant est en raison inverse de leur épaisseur, et qu'il devient nul ou insensible lorsque ces corps sont d'une minceur extrême. Cette proposition ne saurait être vraie dans toute sa généralité, elle est même complétement fausse dans plusieurs circonstances, car dans l'expérience ci-dessus énoncée, l'effet de cha-

plan de réfraction des feuillets micacés perpendiculairement au plan virtuel de réfraction du papier noirci, sans changer pour cela l'inclinaison commune des lames sur l'axe du rayonnement calorifique : aucune différence ne se produisit dans la déviation stable de l'index galvanométrique, qui, après quelques minutes d'attente, s'arrêta encore entre 25 et 26°. L'action due à l'échauffement des

---

leur exercé par la feuille noircie sur le thermomultiplicateur, au lieu de diminuer, augmentait constamment à mesure que j'employais du papier plus mince. Il va sans dire que je m'étais bien assuré d'avance qu'une pareille augmentation ne provenait pas d'une transmission immédiate, laquelle n'avait aucune valeur appréciable dans toutes les feuilles soumises à l'expérience. Ainsi dans ces sortes de cas les choses se passent d'une manière totalement contraire à l'opinion que je viens de rapporter, c'est-à-dire que le papier et les substances athermanes en général exposées aux rayons d'une source constante de chaleur s'échauffent d'autant plus qu'elles sont plus minces : du moins une fois parvenues à leur état d'équilibre calorifique mobile, elles rayonnent par leur surface postérieure une quantité de chaleur d'autant plus grande que leur épaisseur est moindre. Mais le même fait a-t-il lieu dans les corps diathermanes ?

Si l'impossibilité où nous sommes de mesurer l'élévation de température des lames minces ne permet pas de résoudre cette question par l'expérience directe, les propriétés actuellement connues de la transmission immédiate nous en donnent une solution satisfaisante. En effet, le verre, l'eau, l'alun et les substances diaphanes les plus réfractaires au passage des rayons calorifiques, se laissent traverser par des quantités notables de chaleur lancée par toutes sortes de sources lorsqu'elles sont réduites en lames minces ; et comme leurs facultés de transmission augmentent à mesure que l'épaisseur diminue, il est clair que dans ce cas la quantité de chaleur retenue suivra la proportion contraire, c'est-à-dire que l'échauffement de la lame sera en raison directe de son épaisseur. Mais cette dernière loi exige l'invariabilité de la source rayonnante. Elle ne saurait toujours avoir lieu d[illegible] l'on soumettrait les lames à des rayons d'origines diffé-r[illegible]ns passent en proportions diverses par la même

piles dans les expériences de polarisation est donc égale pour les deux directions parallèle et perpendiculaire que l'on donne à leur plan de réfraction (1).

Or, l'indice de polarisation d'un couple de piles sous une inclinaison donnée, n'étant autre chose que la différence entre les deux quantités immédiatement transmises dans les positions parallèle et perpendiculaire des plans de réfraction rapportée à la plus grande d'entre elles, on conçoit de suite que l'action de l'échauffement propre des piles minacées doit *diminuer* cet indice en ajoutant la même quantité aux deux termes du rapport. Mais le mica s'échauffe d'autant plus que la température de la source est moindre, puisqu'il transmet immédiatement comme le verre des quantités de chaleur décroissantes avec cette même température. Donc, si la

---

lame, et l'échauffent par conséquent d'autant plus que leur transmissibilité est moindre. Certaines sortes de chaleur qui traversent en abondance une lame mince peuvent donc lui communiquer une faible élévation de température, tandis que d'autres l'échaufferont considérablement en vertu de leur faible transmission à travers la substance dont la lame est composée : et si on expose deux lames de la même substance et d'épaisseur diverse à des quantités égales de chaleur lancée par des sources différentes, la plus épaisse pourra s'échauffer moins que la plus mince si on fait arriver sur elle la chaleur de la source à rayons plus transmissibles.

Selon toutes les analogies, la substance qui forme les fils d'araignée est très perméable au calorique rayonnant ; d'autre part, la chaleur émanée du soleil passe plus facilement par les corps diathermanes en général que la chaleur lancée par toute autre source. Ces deux causes réunies me semblent suffisantes pour se rendre compte du phénomène d'incombustibilité que présentent les fils d'araignée placés aux foyers des lentilles sous l'action des rayons solaires.

(1) M. Forbes est parvenu à la même conclusion en remplaçant la pile antérieure par une paroi inclinée d'un vase métallique contenant de l'eau chaude. (Lond. and Edinb. phil. Mag., march. 1836, p. 248.)

radiation propre des piles micacées exerce une action appréciable, l'indice de polarisation subira en apparence une *diminution plus grande* pour les sources de basse température que pour les sources à température élevée.

On explique par le même principe de la radiation secondaire des piles une autre expérience de M. Forbes, qui démontre selon lui *l'inégale nature polarisable* (the unequally polarisable nature) des rayons calorifiques.

La chaleur rayonnante du cuivre chauffé à la température de 400° au moyen d'une lampe alcoolique lui avait donné, d'après ce que nous avons dit ci-dessus, $\frac{63}{100}$ de polarisation pour l'action d'un certain système de piles micacées. En interposant entre la même source et le même système de piles une lame de verre, la proportion de chaleur polarisée s'accrut de dix centièmes; c'est-à-dire que, lorsque la chaleur traversait la lame de verre avant d'être soumise à l'action polarisante des piles, 73 rayons sur 100, au lieu de $\frac{63}{100}$, disparaissaient en vertu du croisement des plans de réfraction. La chaleur du platine incandescent lui ayant donné, sans l'interposition de la lame, $\frac{72}{100}$ de polarisation, M. Forbes en conclut que « la chaleur d'une source obscure, après sa « transmission par le verre, devient également polari« sable que celle du platine incandescent (1). » Mais il est facile de voir que la lame de verre interposée entre la source et les piles de mica absorbait elle-même la plus grande partie des rayons qui échauffaient précédemment ces piles dans l'expérience de la chaleur directe; de manière que la cause perturbatrice étant considérablement *affaiblie*, l'effet apparent de polarisation se trouvait

---

(1) ...n heat, 2e series, by J.-D. Forbes, p. 14.

augmenté au point de devenir sensiblement égal à celui que donnent les rayons du platine incandescent, dont le passage à travers le mica y excite une élévation très faible de température à cause de leur grande transmissibilité à travers cette substance.

L'expérience démontre que la chaleur rayonnante du platine incandescent et celle de la flamme traversent les minces feuilles micacées en proportions presque égales(1). Cette égalité de chaleur transmise entraînant une égalité de chaleur absorbée, les piles devaient nécessairement exercer la même perturbation sur les rayons immédiatement transmis de l'une et de l'autre source : Voilà pourquoi M. Forbes a trouvé dans ces deux cas la même proportion de chaleur polarisée.

Ainsi l'action dérivant de l'échauffement propre des piles, action variable avec la nature de la source ou l'interposition d'une lame de verre, suffit à elle seule pour expliquer tous les changemens observés par M. Forbes dans l'indice de la polarisation calorifique; et nous avons déjà remarqué que l'obliquité plus ou moins grande sous laquelle les divers rayons tombent sur les lames polarisantes, peut aussi produire des variations analogues.

Pour avoir des résultats exacts et comparables, il fallait donc éviter ces deux causes d'erreur. C'est aussi ce que j'ai obtenu par les moyens que nous allons examiner. Mais voyons d'abord comment on prépare les piles de mica destinées aux expériences de polarisation.

Il y a pour cela plusieurs manières différentes; voici celle qui me paraît préférable. On détermine avec soin

(1) Annales de Chimie et de Physique, tom. LV, p. 346.

sur une feuille naturelle de mica ayant un ou deux millimètres d'épaisseur les directions des *axes* ou *sections neutres* de la polarisation lumineuse par l'un quelconque des moyens optiques connus ; puis on découpe, dans le sens de ces deux directions perpendiculaires, un rectangle de 8 à 10 centimètres de longueur sur 4 à 5 de largeur. On prend ensuite un autre rectangle en carton très mince, un peu plus grand que la pièce découpée de mica, et on enlève toute sa partie intérieure parallèlement aux côtés, de manière à former un cadre rectangulaire dont l'ouverture soit de 6 à 8 millimètres plus petite en tout sens que la même pièce. On sépare ensuite du rectangle de mica, au moyen d'une lancette, une lame aussi mince que possible ; on la fixe avec un peu de gomme sur le cadre de carton en ayant soin de tenir ses côtés exactement parallèles à ceux de l'ouverture; et, après avoir appliqué sur les portions des plus longs côtés qui posent sur les bords du cadre deux bandes étroites de papier gommé, on détache une seconde lame de mica que l'on superpose exactement à la première, on couvre de même ses bords avec du papier enduit de gomme : et ainsi de suite pour les lames subséquentes que l'on détache à mesure du rectangle de mica. Quand la pile est terminée, on applique dessus une seconde bordure de carton mince égale à la première ; on met de la colle entre les parties libres des deux cartons, et on réunit ensemble par des bandes de papier collé leurs bords extérieurs, de manière que les lames de mica ne peuvent plus faire aucun mouvement, et leurs côtés restent bien parallèles ou perpendiculaires à

cadre et aux sections neutres, une desquelles

se trouver dans le plan de réfraction du

rayonnement; condition indispensable, comme on sait, pour rendre l'action polarisante de ces sortes de piles indépendante de leur état cristallin, et semblable par conséquent à l'action des piles de verre ou de toute autre substance amorphe. Je me procurais ainsi quatre couples de piles micacées, composées de 3, 5, 10, 20 lames.

Cela fait, je songeais à leur donner les dispositions nécessaires pour les expériences de polarisation. L'appareil qui me paraît le plus convenable est tout-à-fait pareil à celui qui se trouve décrit dans le *Traité de physique* de M. Biot (tom. IV, p. 255), sauf quelques légères modifications qui le rendent encore plus simple et plus spécialement applicable aux expériences de la polarisation par réfraction.

Il se compose d'un tube horizontal aux deux bouts duquel on a ajusté deux tambours sans fond qui peuvent y tourner à frottement ferme comme les couvercles ordinaires des boîtes cylindriques : chacun d'eux est divisé sur le bord frottant en 360° ; de deux points opposés de leur circonférence libre partent deux branches parallèles à l'axe ; elles sont percées à une certaine distance de deux petits trous où s'engagent les pivots d'un cadre rectangulaire destiné à recevoir les deux piles de mica : ces pivots, placés en sens contraire sur la ligne transversale qui passe par le centre du cadre, permettent de l'incliner plus ou moins par rapport à l'axe du tube. On peut l'arrêter dans une position déterminée par une vis de pression : la mesure de l'angle est fournie par un arc de cercle fixé sur l'une des deux branches saillantes de chaque tambour.

Ainsi, lorsque les piles se trouvent disposées sur l'appareil, leurs supports mobiles peuvent les placer direc-

tement sous une inclinaison quelconque par rapport à l'axe du tube; et en tournant les tambours on peut ensuite leur donner toutes les positions possibles autour de cet axe; c'est-à-dire qu'on peut leur faire parcourir successivement toutes les positions angulaires imaginables autour du faisceau calorifique; car nous verrons bientôt que les rayons de chaleur entrent toujours dans le tube suivant la direction de l'axe.

Les divisions circulaires des deux tambours se correspondent au moyen d'une ligne parallèle à l'axe tracée à la partie supérieure du tube et prolongée en guise d'index jusqu'aux bords gradués. Les branches extérieures étant posées symétriquement des deux côtés du tube, on connaît de suite, au moyen des degrés marqués par les deux extrémités de cette ligne, les directions réciproques des plans de réfraction de chaque pile. Ainsi lorsque les tambours marquent ensemble 0°, ou 360°, ces plans sont parallèles et se conservent toujours dans la même direction si on fait passer au devant de l'index un nombre quelconque de degrés sur l'une et l'autre division. Mais lorsqu'on laisse un tambour à 0° et que l'on fait marquer successivement à l'autre tous les degrés de sa circonférence, le plan de réfraction de la seconde pile s'incline de plus en plus sur celui de la première, devient perpendiculaire à 90°, puis il se rapproche encore de la direction primitive et l'atteint à 180°. Les mêmes changemens successifs d'inclinaison se reproduisent ensuite au delà : c'est-à-dire que les plans de réfraction s'écartent graduellement, prennent à 270° une direction perpendiculaire pour se rapprocher enfin de nouveau et reprendre la p... le de 0° ou 360°.

... l'incidence diverse des rayons sur les

piles, je plaçai la source de chaleur au foyer d'une lentille de sel gemme suffisamment éloignée du tube et dans le prolongement de son axe. On obtient ainsi un faisceau horizontal de chaleur concentrée qui traverse les piles de mica dans la direction parallèle à l'axe et se propage au delà en conservant sa forme cylindrique et une partie considérable de son énergie primitive; ce qui permet d'éloigner l'instrument thermoscopique destiné à étudier les propriétés du rayonnement calorifique dans les diverses positions des piles, à une distance telle que l'effet de leur échauffement propre devienne tout-à-fait insensible.

L'emploi de la lentille de sel a donc deux grands avantages : 1° de donner des rayons intenses et sensiblement parallèles; 2° de fournir la possibilité de soustraire complétement le thermoscope à l'influence de la chaleur absorbée par les lames de mica.

Quant à l'échauffement de l'appareil qui porte les piles, il est facile de l'éviter en couvrant toutes ses parties par un double ou triple écran métallique percé d'une ouverture d'un diamètre égal ou inférieur à la moindre dimension des lames.

Résumons-nous en fixant les idées par un exemple particulier. Supposons que la source de chaleur soit la flamme d'une lampe Locatelli : les rayons calorifiques et lumineux qui en émanent sont reçus à la distance focale convenable sur une lentille de sel gemme : ils en sortent sensiblement parallèles et horizontaux, parcourent un espace libre de 40 à 50 centimètres, parviennent à l'écran métallique qui couvre l'appareil de polarisation, entrent par son ouverture centrale, tombent sur les piles seulement, et traversent en proportion plus ou moins grande

leurs feuillets de mica. Admettons, pour plus de clarté, que chaque pile soit composée de cinq lames, et que les plans de ces lames soient tous parallèles, verticaux, et inclinés de 45° sur l'axe du rayonnement. Après l'émergence, le faisceau de chaleur franchit encore un intervalle de 20 à 30 centimètres, pénètre dans l'enveloppe du thermomultiplicateur, et arrive enfin à la surface antérieure de la pile thermoscopique qui transmet l'impression reçue au galvanomètre. L'aiguille indicatrice de l'instrument se met en marche et décrit un certain angle; supposons-le de 35°,92.

Avant de passer aux expériences de polarisation, il s'agit de prouver, 1° que la chaleur absorbée par les feuillets de mica n'a aucune influence sensible sur le thermoscope; 2° que l'effet observé est indépendant de la direction verticale où se trouvent, pendant leur parallélisme, les plans des deux piles.

On parvient facilement à s'assurer que ces deux conditions sont réellement remplies dans les circonstances où l'on opère, en poussant d'abord le corps thermoscopique hors de l'espace occupé par le faisceau de chaleur transmise, sans augmenter sa distance aux dernières lames de mica, et sans cesser de tenir l'ouverture de son enveloppe dirigée vers ces lames; puis en remettant le thermoscope dans la direction du faisceau calorifique, et en tournant par le moyen des tambours les deux piles de mica tout autour de l'axe du tube sans changer ni leur parallélisme ni leur inclinaison. En effet, dans le premier cas, l'aiguille du galvanomètre revient exactement au zéro du cadran (1); dans le second, elle donne constam-

---

... ion où nous supposons l'appareil, les plans des

ment 35°,92 de déviation. L'échauffement des lames micacées, et la direction verticale où nous supposons leurs plans parallèles, n'exercent donc aucune influence sur le résultat ; et la déviation observée dans un cas quelconque de parallélisme provient bien uniquement de la chaleur directement transmise par les piles inclinées de 45° sur l'axe du rayonnement, quelle que soit d'ailleurs la position particulière qu'elles affectent autour de cet axe.

Laissons maintenant un des tambours à 0° et plaçons l'autre à 90° ou à 270° : l'inclinaison commune des piles sur l'axe ne change pas ; mais leurs plans de réfraction dévieront de leur parallélisme et prendront une direction perpendiculaire ; de manière que l'un d'eux étant, par exemple, horizontal, l'autre deviendra nécessairement vertical. Or, en transmettant le rayonnement invariable de la lampe à travers nos dix lames ainsi disposées, on n'aura plus 35°,92 de déviation comme tantôt, mais 28°,54 seulement. Il y a donc une diminution très distincte dans la quantité de chaleur qui parvient au thermoscope. *Après les deux expériences préliminaires que nous venons d'indiquer*, cette diminution ne peut être attribuée qu'à un effet de polarisation.

Les arcs de 35°,92 et 29°,54, décrits en vertu des

---

lames micacées sont verticaux : l'axe de la pile thermoscopique qui formait d'abord un angle de 45° avec ces plans, peut donc leur devenir perpendiculaire pendant son mouvement latéral. Alors le thermoscope reçoit en face cette même action provenant de l'échauffement des lames qui tantôt s'exerçait obliquement, et cependant l'aiguille du galvanomètre revient toujours à 0°. Donc la radiation propre des piles de mica ne produit aucun effet appréciable.

Il est évident que cette démonstration doit être répétée chaque fois que l'on change la source de chaleur ou sa position relativement aux piles et au thermoscope.

impulsions primitives de l'index galvanométrique, correspondent à des forces de 32,01 et 24,95. En divisant la différence de ces deux quantités par 32,01 et en multipliant le quotient par 100, on a 22,06, nombre qui représente évidemment la quantité de chaleur polarisée par le couple de nos cinq lames, exprimée en centièmes de la quantité transmise lorsque les deux plans de réfraction sont parallèles.

Mais ce résultat a été obtenu sous une incidence de 45°. Dans quel sens varie l'action polarisante des lames lorsqu'on diminue l'angle qu'elles forment avec les rayons calorifiques? La proportion de chaleur polarisée augmente-t-elle notablement avec le nombre des lames? Et jusqu'à quel degré de polarisation peut-on parvenir par le concours de ces deux élémens?

Pour résoudre ces différentes questions, j'ai fait plusieurs séries d'expériences. Les résultats en sont consignés dans huit tableaux que nous allons passer en revue, en exposant d'abord les notions nécessaires pour bien faire comprendre les circonstances dans lesquelles on a opéré.

J'ai combiné successivement mes huit piles, seules, deux à deux et trois à trois; j'en ai formé ainsi huit couples composés de 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30 et 35 lames. Chaque couple a été ensuite monté sur l'appareil et exposé dans les deux directions parallèle et perpendiculaire des plans de réfraction, et sous diverses inclinaisons, au flux calorifique de la lampe.

La quantité de chaleur qui parvient au thermoscope, sous une inclinaison donnée des piles, diminue à mesure que les lames deviennent plus nombreuses. Afin d'opérer autant que possible dans les mêmes circonstances,

j'ai cru convenable de rendre à peu près constante la plus grande déviation galvanométrique produite dans chacune des huit séries. Je me suis servi pour cela d'un petit miroir sphérique de métal dont je faisais coïncider le centre de courbure avec le milieu de la flamme : la concavité se trouvait tournée vers la lentille de sel gemme. Dans cette disposition, les rayons calorifiques lancés dans le sens opposé à la lentille se réfléchissent sur eux-mêmes, et, se mêlant à la chaleur lancée directement par la flamme sur la lentille, augmentent l'intensité du faisceau parallèle à l'axe. A chaque série, on commençait par noircir avec la flamme d'une bougie résineuse toute la surface du miroir ; puis on enlevait en partie le noir de fumée au moyen d'un linge, et on faisait reparaître à mesure le brillant métallique sur une portion de plus en plus étendue de la surface, jusqu'à ce que l'intensité de la chaleur, qui parvenait au thermoscope dans l'inclinaison des piles où l'on obtenait le *maximum* d'effet, eût à peu près atteint la valeur de la plus grande déviation galvanométrique adoptée, laquelle était de 35° à 37°. Il est presque superflu d'ajouter qu'on laissait ensuite les choses dans le même état pour toute la série d'expériences qui se rapportent au même couple de piles, de manière que toutes les quantités contenues dans chaque tableau sont comparables entre elles.

Les titres inscrits en tête de chaque colonne dénotent suffisamment l'objet auquel se rapportent les séries de nombres qu'elles renferment. La première donne l'angle sous lequel le couple de piles rencontre le faisceau calorifique : cet angle est mesuré en partant de la surface. La seconde et la quatrième indiquent les arcs, comptés à partir du 0°, que l'index du galvanomètre décrit de

premier abord, lorsque, en établissant la communication rayonnante avec la source, la chaleur arrive sur le thermoscope à travers les piles dans les deux directions parallèle et perpendiculaire de leurs plans de réfraction : chacun des nombres qu'elles renferment a été établi d'après une série de dix observations. La troisième et la cinquième colonne contiennent les intensités des forces correspondantes aux arcs de la seconde et de la quatrième. Enfin la dernière colonne renferme la quantité de chaleur polarisée sur 100 rayons transmis dans le cas du parallélisme des plans de réfraction ; quantité qui s'obtient facilement, ainsi que nous l'avons vu ci-dessus, en multipliant par 100 la différence des deux forces correspondantes aux positions parallèle et perpendiculaire, et en divisant le produit par le premier de ces deux nombres.

Cette chaleur polarisée, ou en d'autres termes la chaleur qui disparaît dans l'acte de croisement des deux plans de réfraction, n'est ni détruite, ni absorbée, mais seulement réfléchie, comme cela arrive dans la polarisation de la lumière. Pour s'en convaincre, il suffit de prendre deux de nos paquets, composés de 20 ou 30 lames, que l'on incline de 30 à 40° sur l'axe du rayonnement, et auxquels on donne d'abord la direction parallèle et verticale. On retire ensuite le corps thermoscopique de sa place et on le met latéralement à la même distance de la pile postérieure, toujours tourné vers elle, mais de manière que l'axe de son enveloppe cylindrique fasse avec la feuille antérieure un angle égal à celui que forme, de l'autre côté de la normale, le faisceau calorifique incident. L'effet de la réflexion, qui doit se faire évid[illegible] dans le sens où se trouve placé le corps ther[illegible]st alors extrêmement faible, et l'in-

dex du galvanomètre s'écarte à peine de quelques degrés de sa position naturelle d'équilibre ; car la chaleur transmise par la première pile arrive sur la seconde et continue à se transmettre par les lames restantes, à cause du parallélisme des plans de réfraction. Mais si on tourne la pile antérieure de manière à placer son plan de réfraction perpendiculairement à celui de la pile postérieure, en laissant tout le reste dans le même état, une forte déviation se manifeste aussitôt dans l'aiguille indicatrice du galvanomètre, ce qui prouve une réflexion très abondante de la chaleur sur la surface de la seconde pile : or, c'est précisément lorsque les deux plans de réfraction sont ainsi disposés, qu'une grande partie de la chaleur n'arrive plus au thermoscope dans les expériences de polarisation.

Voici maintenant nos huit tableaux.

TABLEAU I.

	Inclinaison des piles sur la direction des rayons.	Transmissions calorifiques lorsque les plans de réfraction sont Parallèles. Arcs d'impulsion.	Parallèles. Forces.	Perpendiculaires. Arcs d'impulsion.	Perpendiculaires. Forces.	Quantité de chaleur polarisée sur 100 rayons transmis dans le cas du parallélisme des plans de réfraction.
Piles de 5 lames.	45°	35°,29	31,63	32°,01	29,12	8,08
	43	34 ,99	31,52	30 ,77	27,78	11,87
	41	34 ,24	21,12	29 ,55	26,13	15,87
	39	33 ,58	30,55	28 ,15	24,49	19,84
	37	32 ,84	29,81	26 ,22	22,70	23,85
	35	31 ,78	28,83	24 ,25	20,86	27,77
	33	30 ,71	27,70	21 ,98	18,87	31,87
	31	29 ,44	26,04	19 ,40	16,75	35,76
	29	27 ,41	23,81	16 ,53	14,35	39,73
	27	24 ,57	31,13	13 ,65	11,90	43,81
	25	21 ,24	18,25	10 ,94	9,54	47,73
	23	17 ,31	15,01	8 ,27	7,22	51,89
	21	13 ,51	11,65	5 ,88	5,15	55,72
	19	9 ,22	8,02	3 ,71	3,24	59,60
	17	[illegible] ,02	4,59	1 ,85	1,60	[illegible]

TABLEAU II.

Inclinaison des piles sur la direction des rayons.		Transmissions calorifiques lorsque les plans de réfraction sont				Quantité de chaleur polarisée sur 100 rayons transmis dans le cas du parallélisme des plans de réfraction.
		Parallèles.		Perpendiculaires.		
		Arcs d'impulsion.	Forces.	Arcs d'impulsion.	Forces.	
Piles de 5 lames.	45°	35°,92	32,01	28°,54	24,95	22,06
	43	35 ,69	31,89	27 ,01	23,45	26,46
	41	35 ,42	31,75	25 ,16	21,75	31,56
	39	35 ,21	31,64	23 ,47	20,15	36,31
	37	34 ,33	31,17	21 ,39	18,58	41,03
	35	33 ,30	30,26	19 ,75	16,46	45,61
	33	31 ,64	28,74	16 ,39	14,23	50,49
	31	29 ,71	26,38	15 ,80	12,03	54,39
	29	27 ,38	23,79	11 ,29	9,85	58,39
	27	23 ,70	20,36	8 ,72	7,61	62,62
	25	20 ,04	17,23	6 ,60	5,77	66,51
	23	16 ,01	13,91	4 ,74	4,14	70,24
	21	11 ,71	10,24	3 ,06	2,68	73,83
	19	7 ,58	6,63	1 ,71	1,50	77,37
	17	3 ,42	2,99	0 ,66	0,58	80,60
TABLEAU III.						
Piles de 10 lames.	45°	29°,82	26,53	17°,21	14,93	43,73
	43	31 ,41	28,49	16 ,48	14,31	49,77
	41	33 ,29	30,24	15 ,36	13,32	55,95
	39	35 ,19	31,63	13 ,95	16,16	61,56
	37	36 ,46	32,50	12 ,31	10,77	66,86
	35	36 ,86	32,83	10 ,63	9,26	71,84
	33	36 ,72	32,75	8 ,90	7,75	76,34
	31	33 ,79	30,76	6 ,92	6,05	80,33
	29	30 ,94	28,00	5 ,25	4,59	83,61
	27	27 ,89	24,25	3 ,72	3,25	86,60
	25	23 ,19	19,89	2 ,44	2,14	89,24
	23	17 ,60	15,26	1 ,55	1,36	91,09
TABLEAU IV.						
Piles de 15 lames.	45°	24°,12	20,75	9°,30	8,09	61,01
	43	27 ,08	23,51	8 ,95	7,79	66,87
	41	29 ,59	26,25	8 ,16	7,13	72,82
	39	31 ,66	28,76	7 ,25	6,32	78,05
	37	33 ,79	30,77	6 ,15	5,38	82,51
	35	35 ,58	31,83	4 ,99	4,36	86,50
	33	35 ,44	31,76	3 ,90	3,40	89,29
	31	32 ,15	29,22	2 ,90	2,54	91,31
	29	29 ,04	25,52	2 ,14	1,87	92,67
	[illegible]	24 ,41	21,03	1 ,55	1,36	93,53
	[illegible]	[illegible]	15,78	1 ,07	0,94	94,04
	[illegible]	[illegible]	10,54	0 ,68	0,60	94,51

TABLEAU V.

	Inclinaison des piles sur la direction des rayons.	Transmissions calorifiques lorsque les plans de réfraction sont — Parallèles. Arcs d'impulsion.	Parallèles. Forces.	Perpendiculaires. Arcs d'impulsion.	Perpendiculaires. Forces.	Quantité de chaleur polarisée sur 100 rayons transmis dans le cas du parallélisme des plans de réfraction.
Piles de 20 lames.	45°	21°,23	18,24	6°,56	5,74	68,53
	43	24 ,60	21,25	6 ,51	5,69	73,20
	41	28 ,08	24,44	6 ,22	5,44	77,74
	39	30 ,66	27,63	5 ,68	4,97	82,01
	37	33 ,55	30,52	5 ,00	4,37	85,01
	35	36 ,21	32,25	4 ,24	3,70	88,53
	33	36 ,18	32,22	3 ,41	2,98	90,75
	31	34 ,60	29,50	2 ,32	2,21	92,51
	29	27 ,63	24,01	1 ,68	1,47	93,88
	27	21 ,32	18,49	1 ,15	0,99	94,64
	25	14 ,41	12,53	0 ,73	0,64	94,89
	23	8 ,31	7,26	0 ,41	0,36	95,04

TABLEAU VI.

	Inclinaison	Parallèles. Arcs d'impulsion.	Parallèles. Forces.	Perpendiculaires. Arcs d'impulsion.	Perpendiculaires. Forces.	Quantité de chaleur polarisée
Piles de 25 lames.	45°	18°,37	16,05	4°,17	3,64	77,32
	43	22 ,78	19,53	4 ,19	3,66	81,26
	41	26 ,51	22,97	4 ,00	3,49	84,81
	39	29 ,71	26,39	3 ,71	3,24	87,72
	37	32 ,45	29,48	3 ,28	2,84	90,33
	35	35 ,42	31,75	2 ,61	2,59	92,47
	33	35 ,56	31,82	2 ,20	1,93	93,93
	31	31 ,75	28,85	1 ,73	1,52	94,73
	29	27 ,20	23,62	1 ,33	1,17	95,05
	27	20 ,51	17,63	0 ,99	0,87	95,06
	25	13 ,13	11,48	0 ,65	0,57	95,03
	23	6 ,90	6,03	0 ,34	0,50	95,02

TABLEAU VII.

	Inclinaison	Parallèles. Arcs d'impulsion.	Parallèles. Forces.	Perpendiculaires. Arcs d'impulsion.	Perpendiculaires. Forces.	Quantité de chaleur polarisée
Piles de 30 lames.	45°	16°,92	14,68	2°,73	2,59	85,72
	43	21 ,50	18,47	2 ,74	2,40	87,01
	41	25 ,84	22,18	2 ,52	2,21	90,04
	39	29 ,36	25,93	2 ,30	2,01	92,25
	37	32 ,38	29,43	2 ,12	1,86	93,68
	35	35 ,96	32,03	1 ,90	1,67	94,79
	33	36 ,55	32,56	1 ,83	1,60	95,09
	31	31 ,90	29,01	1 ,62	1,42	95,11
	29	27 ,11	23,54	1 ,30	1,14	95,16
	27	19 ,89	17,13	0 ,94	0,83	95,15
	25	12 ,33	10,79	0 ,59	0,52	95,18
	23	5 ,81	5,08	0 ,28	0,25	95,08

TABLEAU VIII.

Inclinaison des piles sur la direction des rayons.		Transmissions calorifiques lorsque les plans de réfraction sont				Quantité de chaleur polarisée sur 100 rayons transmis dans le cas du parallélisme des plans de réfraction.
		Parallèles.		Perpendiculaires.		
		Arcs d'impulsion.	Forces.	Arcs d'impulsion.	Forces.	
Piles de 3[illegible] lames.	45°	14°,69	12,75	1°,71	1,50	88,24
	43	19 ,35	16,69	1 ,72	1,51	90,95
	41	25 ,86	20,51	1 ,65	1,45	93,05
	39	27 ,99	24,34	1 ,56	1,37	94,35
	37	30 ,85	27,85	1 ,60	1,40	94,97
	35	35 ,88	30,86	1 ,74	1,52	95,07
	33	34 ,95	31,49	1 ,76	1,54	95,11
	31	30 ,89	27,93	1 ,57	1,38	95,06
	29	25 ,67	22,19	1 ,24	1,09	95,09
	27	18 ,25	15,78	0 ,88	0,77	95,12
	25	10 ,92	9,52	0 ,55	0,47	95,06
	23	4 ,34	3,79	0 ,22	0,19	94,99

Des divers résultats numériques contenus dans ces tableaux, on déduit les conséquences suivantes :

1° La proportion de chaleur polarisée par les piles est d'autant plus grande que l'angle sous lequel les rayons rencontrent leurs surfaces est moindre ;

2° Dans les piles contenant un nombre suffisant d'élémens, la polarisation calorifique atteint à un certain angle d'inclinaison un *maximum* d'effet qu'elle conserve ensuite pour toutes les inclinaisons plus petites que les rayons peuvent former successivement avec les lames ;

3° L'inclinaison, comptée toujours à partir de la surface, où commence à se montrer l'effet invariable, augmente avec le nombre de lames dont les piles sont composées.

Quant à la valeur de cette limite de polarisation, elle est [illegible] constante dans toutes les séries, et ne s'é-

carte pas beaucoup de la polarisation complète ou de $\frac{100}{100}$. Elle y arriverait sans doute si les axes optiques des diverses lames de mica qui composent chacune des deux piles, se trouvaient exactement dans le sens voulu pour rendre l'action propre de la cristallisation totalement inappréciable; et si les rayons introduits dans le système étaient tous exactement parallèles, conditions qu'il est extrêmement difficile, pour ne pas dire impossible, de remplir rigoureusement. En substituant l'œil à la place du corps thermoscopique lorsque les deux plans de réfraction étaient croisés, j'apercevais constamment à travers le système des traces plus ou moins prononcées de coloration. Ces couleurs, dues à l'action des lames centrales, montraient en définitive que la lumière elle-même ne subissait point, sous l'influence de mes piles micacées, une polarisation complète; et je ne doute guère que si on avait pu mesurer avec précision leur degré de polarisation lumineuse dans les obliquités où elles donnent leur *maximum* d'effet, on n'eût trouvé une valeur très rapprochée de $\frac{95}{100}$, comme pour le cas du plus grand effet de polarisation calorifique.

M. Biot avait déjà remarqué que la proportion de lumière polarisée par réfraction augmente indéfiniment avec l'angle d'incidence, de manière que le *maximum* d'effet a lieu à la plus grande obliquité sous laquelle les rayons de lumière peuvent pénétrer la substance dont les lames réfringentes sont formées.

M. Brewster a en outre annoncé que la lumière d'une bougie, à la distance de dix à douze pieds, se trouve complétement polarisée à 10° 49′ d'inclinaison par huit plaques de crown-glass, à 32°.50′ par vingt-sept plaques

et à 48° 19′ par quarante-sept plaques ; de manière qu'en partant de l'incidence perpendiculaire, l'*angle limite*, où commence la polarisation complète, est d'autant plus rapproché de la normale que le nombre de lames polarisantes est plus grand.

Les lois de la polarisation par réfraction sont donc totalement semblables pour la chaleur et la lumière.

Une observation fort simple sur les nombres contenus dans la deuxième ou troisième colonne des six derniers tableaux va nous montrer que les rayons calorifiques se polarisent aussi par réflexion ; que dans ce cas il y a une incidence donnée où la polarisation a lieu au plus haut degré ; et que les plans des deux polarisations, produites sur la chaleur rayonnante par l'action des forces de réfraction et de réflexion, sont perpendiculaires entre eux.

Quand on regarde un objet à travers une lame de verre ou d'autre substance diaphane, sous une direction de plus en plus inclinée sur le plan de la lame, on le voit diminuer graduellement d'intensité à mesure que l'obliquité augmente. Cela se conçoit aisément, puisque les rayons qui tombent obliquement sur la lame traversent une plus grande épaisseur de verre que les rayons qui arrivent sous des directions approchant davantage de la perpendiculaire, et souffrent par conséquent une plus grande absorption. Mais lors même que la matière dont la lame est composée serait parfaitement limpide et laisserait passer sous une incidence quelconque toute la lumière qui pénètre dans l'intérieur, le décroissement d'intensité à mesure que l'on augmente l'inclinaison s'observ[illegible]ore, puisque les rayons lumineux subissent

une réflexion partielle aux deux surfaces de la lame, réflexion qui est faible d'abord et sensiblement constante pour des angles de 30 à 40° autour de la normale, mais qui augmente rapidement à de plus grandes inclinaisons; de manière que le faisceau transmis sous une direction fort oblique aux surfaces de la lame perd, en vertu de la seule réflexion, une très grande portion de son intensité.

Les mêmes faits se reproduisent pour deux ou plusieurs lames successives. Mais lorsque leur nombre arrive à une trentaine, et au delà, les choses se passent d'une manière bien différente.

En effet, si on tient une pile formée de quarante ou cinquante plaques de verre superposées, d'abord, perpendiculairement aux rayons incidens, et qu'on l'incline ensuite peu à peu sur ces rayons, on voit la faible lumière transmise sous l'incidence normale, au lieu de diminuer par un accroissement d'obliquité, devenir, au contraire, de plus en plus vive et brillante, jusqu'à une certaine inclinaison; puis perdre de nouveau, par degrés, l'intensité acquise et s'éteindre enfin, lorsque les rayons, par un excès d'obliquité, ne peuvent plus pénétrer dans la matière vitreuse. Or, l'angle où le faisceau transmis atteint son maximum d'intensité est précisément celui sous lequel la lumière se polarise complétement par réflexion. Cette déviation si singulière aux lois ordinaires de la transmission, tient donc à un phénomène de polarisation. En effet, supposons d'abord la pile inclinée de 35° 25′, valeur de l'angle où la lumière se polarise complétement par réflexion sur le verre : les rayons réfractés sous cette inclinaison seront fortement polarisés à une certaine profondeur de la pile, car nous avons vu que la lumière est,

ainsi que la chaleur, susceptible de se polariser complétement par réfraction, sous un angle quelconque, si les lames traversées sont suffisamment nombreuses. Nous savons de plus que le plan de polarisation de la lumière réfractée est perpendiculaire au plan de réfraction ou de réflexion où se polarise la lumière réfléchie. D'autre part, les rayons polarisés perpendiculairement au plan de la réflexion ne sont plus susceptibles de se réfléchir à 35° 25′ sur les lames de verre, mais ils pénètrent dans le milieu sans subir aucune diminution d'intensité. Donc la lumière réfractée dans l'intérieur de la pile étant complétement polarisée dans un plan perpendiculaire à celui de la réfraction, après avoir traversé un certain nombre de lames, et arrivant sous un angle de 35° 25′ sur les surfaces des lames suivantes, éprouvera le même effet négatif; c'est-à-dire qu'elle les traversera toutes sans souffrir aucune perte par la réflexion. Mais cette transmission totale ne peut plus s'effectuer à toute autre inclinaison, puisqu'alors les rayons lumineux, qui sont pénétrés à une certaine profondeur de la pile et qui se trouvent polarisés par réfraction, n'éprouvent plus qu'un effet de polarisation incomplète par l'action des surfaces réfléchissantes des lames restantes, qui reprennent par conséquent une portion de leur activité ordinaire, d'autant plus grande, que l'on s'éloigne davantage dans l'un ou l'autre sens de 35° 25′. Les pertes du faisceau lumineux suivront donc la même progression, de manière que le maximum d'intensité, dans la lumière transmise, devra nécessairement avoir lieu à l'angle de la polarisation complète.

Ainsi, le fait connu de la polarisation lumineuse, par réflexion et par réfraction, et le fait pareillement connu

de la perpendicularité entre les plans de ces deux polarisations, conduisent nécessairement à la conséquence que la lumière transmise par une pile nombreuse de lames diaphanes, doit atteindre un maximum d'intensité à l'angle de la polarisation complète, produite par la réflexion.

Vice versa, en partant de l'observation de ce maximum, dans la quantité de lumière transmise à diverses inclinaisons de la pile, on devra en déduire l'existence des deux polarisations, l'angle où la polarisation par réflexion a lieu complétement, et la perpendicularité des deux plans, où la lumière se trouve polarisée en vertu des forces de réflexion et de réfraction.

Or, voilà précisément le cas de la transmission du calorique rayonnant par les piles de mica ; car, en examinant les séries de nombres contenus dans les premières colonnes des six derniers tableaux, on verra que la transmission par les séries de lames parallèles augmente avec l'inclinaison, jusqu'à un angle compris entre 33 et 35°, et décroît ensuite de nouveau au delà de cette limite.

Quant à la valeur précise de l'angle où a lieu la polarisation complète de la chaleur, elle n'est pas si facile à obtenir comme on pourrait le croire au premier abord. En effet, tous les rayons calorifiques ne traversent pas les lames micacées en vertu des phénomènes de polarisation que nous venons de décrire ; et, pour s'en convaincre, il suffit de placer les lames perpendiculairement au faisceau incident : car on obtient encore, dans cette disposition, un effet sensible de chaleur à travers le système. Or, on sait que l'action polarisante est nulle sous l'incidence perpendiculaire ; il y a donc une portion de chaleur qui passe indépendamment de la polarisation ; et quoiqu'on ne puisse la mettre bien en évidence que dans

le cas où les rayons tombent perpendiculairement sur les lames, il n'en est pas moins certain qu'elle doit exister sous toute autre incidence. Si cette portion de chaleur transmise, indépendamment de la polarisation, avait la même valeur quelle que fût l'obliquité des rayons sur les lames, l'angle sous lequel aurait lieu le plus grand effet calorifique serait toujours celui de la polarisation complète par réflexion. Mais cette valeur change avec l'incidence, selon une progression toute différente de la loi que suit la portion qui passe en vertu des forces polarisantes : car nous avons vu tantôt qu'au lieu d'augmenter d'abord, comme celle-ci, jusqu'à l'angle de la polarisation complète, elle décroît constamment depuis 90° jusqu'à 0° d'incidence. Si l'influence de la chaleur non polarisée est sensible sur la transmission de la chaleur polarisée, elle devra donc produire un déplacement dans la position du maximum et le rapprocher évidemment de l'incidence perpendiculaire.

Pour nous mettre à l'abri de cette cause d'erreur, observons que la quantité absolue de chaleur non polarisée qui parvient à traverser les lames diminue à mesure que leur nombre augmente : l'erreur probable, dans la détermination de l'angle de polarisation, suivra donc la même progression décroissante et deviendra nulle pour une série composée d'un nombre suffisant de lames.

D'après ce principe, je me suis procuré une pile supplémentaire de quarante-quatre élémens qui, réunie à mes autres piles, donnait une série de cent vingt lames. Ici, la quantité de chaleur non polarisée ne pouvait avoir aucune influence appréciable sur les rayons calorifiques qu[illegible] le système, en vertu des forces polarisa[illegible]smission était sensiblement nulle sous

l'incidence perpendiculaire. Ainsi, le maximum de transmission, dans les incidences obliques, devait donner exactement l'angle de la polarisation complète.

J'ai donc monté mes cent vingt lames sur un seul châssis, muni de deux pivots disposés sur la section transversale ; le châssis portait une alidade indiquant sur un cercle vertical de dix pouces de diamètre l'inclinaison des surfaces polarisantes sur les rayons calorifiques. Voici les transmissions observées à chaque demi-degré compris entre 33 et 35° ; j'y joins deux séries d'observations semblables faites sur deux piles moins nombreuses : une de vingt, l'autre de soixante élémens. La quantité de chaleur incidente varie de l'une à l'autre série et on ne peut pas, en conséquence, comparer entre elles les transmissions données sous la même inclinaison par les trois systèmes de lames. On a négligé de remplir cette condition de comparabilité pour rendre plus sensibles les transmissions des séries à lames nombreuses : elle était d'ailleurs inutile au but que nous nous proposons actuellement.

Inclinaisons des lames sur les rayons.	Transmissions calorifiques par		
	20 lames.	60 lames.	120 lames.
35°	37,34	35°97	31°,86
34,30′	37,42	36,48	32,71
34	37,46	36,87	33,07
33,30	37,39	37,10	33,29
33	37,09	36,82	33,02

Si on jette un coup d'œil sur ce tableau, on s'aperçoit de suite que la plus grande transmission calorifique se fait à 34° d'incidence dans la première série ; elle a lieu à 33° 30′ pour la seconde et se conserve à la même obliquité dans la troisième. L'influence de la chaleur non

polarisée, sur la valeur de l'angle de polarisation, n'est donc sensible que dans le cas où la pile se compose d'un petit nombre de lames. En comparant, dans chacune des deux dernières séries le nombre qui représente la plus grande transmission, avec les nombres qui le précèdent et le suivent immédiatement, on s'aperçoit aisément que le maximum ne peut guère s'écarter de 33° 30′, et que s'il y a une déviation de quelques secondes, ce doit être plutôt dans le sens du 34me degré que dans le sens opposé.

D'après la loi découverte par M. Brewster, la tangente de l'angle de polarisation, pour la lumière, est donnée par le nombre qui représente l'indice de réfraction du corps employé comme réflecteur. Or, on sait que le mica a un indice de réfraction égal à 1,5 (1); l'angle correspondant à cette quantité, prise comme tangente, est 56° 19′, ou 33° 41′ à partir de la surface.

Ainsi l'angle de la polarisation complète, par réflexion, est le même à très peu près pour la chaleur et la lumière (2).

Reprenons maintenant un couple de piles de vingt lames chaque, et après les avoir montées convenable-

---

(1) Biot, Traité de Physique, t. IV, p. 80.

(2) On concevra facilement, d'après ce qui précède, que, pour polariser la chaleur ou la lumière au moyen de la réfraction, il convient presque toujours de donner aux piles une fort grande obliquité sur les rayons incidens. Quand les lames sont suffisamment nombreuses, on peut s'arrêter à l'inclinaison où commence la polarisation complète, ce qui, dans certains cas, permet de placer les piles sous des incidences assez rapprochées de la perpendiculaire. Cependant lorsque les deux séries de plaques se composent d'un très grand nombre d'é- [illegible] est souvent utile de les disposer de préférence sous l'angle [illegible] complète par réflexion, afin d'avoir une trans- [illegible] rayons lumineux ou calorifiques.

ment sur l'appareil de polarisation, disposons contre l'ouverture de l'écran qui couvre cet appareil, une lame d'alun, d'ambre ou de verre noir, une couche d'eau, d'huile ou d'autre substance diathermane. Les rayons émergens de la couche ajoutée au système, passeront alors à travers les deux paquets de mica, auxquels on donnera successivement les deux directions convenables pour mesurer la quantité de chaleur polarisée par réfraction. Or, en effectuant l'expérience, on trouve que l'indice de polarisation ne change pas le moins du monde avec la nature de la substance interposée, et que sa valeur coïncide précisément avec la proportion de chaleur qui se polarise sous l'incidence actuelle des deux piles, lorsque l'ouverture de l'écran est libre.

Pour montrer ce fait avec facilité, et d'une manière bien évidente, j'emploie un moyen qui me semble propre à porter la conviction dans les esprits les plus prévenus. Je choisis deux substances douées de *diathermansies* (1) *contraires*, c'est-à-dire deux corps qui, exposés au même flux calorifique, se laissent traverser par des

(1) Des expériences sur la quantité de chaleur rayonnante que les corps lancent vers le ciel serein à différentes heures de la journée viennent d'être entreprises à Genève : on en trouve la description dans le cahier d'avril 1837 de la Bibliothèque universelle, où l'un des savans rédacteurs de cet excellent recueil a discuté les résultats de ces observations sous le titre *Diathermansie de l'Atmosphère*. Le mot diathermansie tel que je l'ai défini dans mon second mémoire sur la Transmission (t. LV, p. 378 de ces Annales) signifierait cette faculté que possèdent presque tous les corps diathermanes de ne laisser passer que certaines espèces de rayons calorifiques. Quand on veut dénoter la *quantité* de la chaleur transmise indépendamment de la *qualité*, il me semble qu'il vaudrait peut-être mieux employer le terme *diathermanéité*, afin de conserver la même terminaison que le mot *diaphanéité* indiquant la propriété analogue relativement à la lumière.

rayons d'une nature tellement distincte que la chaleur émergente du premier ne puisse guère passer par le second, *et vice versa* ; j'en forme des lames auxquelles je donne les épaisseurs convenables pour que les quantités de chaleur transmise à travers chacune d'elles et l'ensemble des deux piles soient égales ; puis je pose une de ces lames contre l'ouverture de l'écran et j'observe les actions calorifiques produites par les rayons qui parviennent au corps thermoscopique dans les deux directions principales des plans de réfraction des piles micacées. Je répète les mêmes observations avec l'autre lame, et j'obtiens exactement les mêmes déviations sur le galvanomètre.

Si on prend sur la table de réduction les forces correspondantes aux deux écarts galvanométriques, observés dans l'un ou l'autre cas ; et si on calcule avec ces données l'indice de polarisation, on a une valeur égale à celle qui est indiquée par le tableau V ; c'est-à-dire que l'on trouve, par exemple, $\frac{77}{100}$, $\frac{88,5}{100}$ ou $\frac{93,9}{100}$, selon que les rayons calorifiques traversent les piles sous des obliquités de 41°, 35° ou 29° ; et cela quelle que soit la nature de la lame disposée contre l'ouverture.

Les substances les plus aptes à ces expériences de comparaison sont le verre noir opaque ou le verre vert imperméables aux rayons rouges d'une part, et l'eau, l'acide citrique ou l'alun, de l'autre. Rappelons-nous que la chaleur transmise par cette dernière classe de corps, subit, sous l'influence des tourmalines, une polarisation qui va jusqu'à $\frac{96}{100}$ tandis que la chaleur émergente des substances antagonistes, les verres noirs ou verts, soumise au même système polarisant, ne donne presque aucune trace s[illegible] de ce phénomène, puisque l'indice apparent d[illegible]'élève à peine dans certains cas à un

ou deux centièmes. Et maintenant ces indices, déterminés par le système des deux piles, ne présentent plus aucune différence appréciable. Ainsi, les flux calorifiques transmis par les corps de diverse nature, flux qui sont d'une constitution si différente, se polarisent tous également par réfraction : ce qui prouve que la polarisation produite par les forces réfringentes des milieux est indépendante de la qualité des rayons calorifiques.

Quoique cette conséquence se trouve rigoureusement établie par les expériences que nous venons de rapporter, il n'était peut-être pas inutile de la vérifier aussi sur les rayons calorifiques émanés de sources différentes. Dans ce but, je remplace la lampe Locatelli par une spirale de platine maintenue à l'état d'incandescence, au moyen de la flamme d'alcool. Les indices de polarisation sont encore égaux à ceux indiqués par nos huit tableaux. La même chose arrive, lorsqu'au lieu du platine incandescent on emploie la lame métallique chauffée à 400° ; ou un simple vase rempli d'eau en ébullition.

Mais la chaleur de ces deux dernières sources n'étant que très légèrement transmissible par le mica, et ne pouvant en conséquence traverser les piles composées d'un grand nombre de lames, malgré l'action de la lentille de sel qui établit leur parallélisme, je reçois les *rayons parallèles,* émergens de l'appareil de polarisation sur une seconde lentille de sel gemme qui les recueille tous et les concentre sur le corps thermoscopique. Quant aux *rayons divergens* qui proviennent de l'échauffement de la pile postérieure, il faut les affaiblir au point de les rendre tout-à-fait insensibles, ou par un éloignement convenable de la lentille collectrice, ou par un grand

rapprochement. Dans le premier cas, ces rayons se dispersent de plus en plus par leur divergence naturelle et arrivent sur le collecteur trop peu intenses pour donner un effet appréciable. Dans le second cas, les parties centrales des dernières feuilles de mica se trouvant en deçà de la distance focale principale, la plus grande partie de leurs rayons propres de chaleur, au lieu d'être concentrés et mêlés par conséquent à la chaleur directe, sont au contraire dispersés par la lentille encore plus rapidement que ne le comporte leur divergence naturelle et n'agissent plus du tout à une fort petite distance. Quel que soit le moyen adopté, on doit toujours s'assurer, après l'addition du collecteur, que la condition de l'insensibilité du thermoscope à l'échauffement des piles est exactement remplie. A cet effet, on ôte la pile antérieure de son châssis et on lui substitue, comme dans l'expérience de la page 13, une feuille de papier noirci sur ses deux faces qui s'échauffe autant que le mica, et même plus, puisqu'elle ne transmet point immédiatement de chaleur rayonnante. Si tout est bien disposé, on n'obtient aucune action calorifique appréciable. Dans l'appareil que je possède, l'emploi du collecteur rend les effets deux fois environ plus intenses, tout en conservant, d'après la méthode que nous venons d'indiquer, les rayons directs complétement purs et sans mélange de la chaleur secondaire des piles (1). On peut ainsi pousser

---

(1) Il est évident que l'on gagnerait davantage avec des piles de mica et une lentille de plus grandes dimensions.

Pour atteindre ce même but de l'amplification des effets thermoscor Forbes a employé dans sa seconde série d'expériences sur réflecteur conique de cuivre jaune que M. Gour-

avec la chaleur obscure du cuivre à 400° les expériences de polarisation jusqu'à la limite de $\frac{95}{100}$, déjà obtenue moyennant la chaleur directe de la flamme. Il est impossible d'atteindre cette limite avec la chaleur d'un vase chauffé par l'eau bouillante, parce que le mica exerce sur elle une action absorbante trop forte pour lui permettre de

---

l'on joint ordinairement à mon appareil de transmission : mais ce réflecteur recueillait en même temps la chaleur directe de la source et la chaleur provenant de l'échauffement des piles, ainsi que nous l'avons vu en discutant les résultats de ses observations. M. Forbes semble attribuer à M. Nobili l'application du réflecteur aux piles thermoélectriques. Un autre physicien, M. Despretz, dit, dans la dernière édition de son Traité de Physique, que le thermomultiplicateur dont je me sers est entièrement dû à M. Nobili, et que je l'ai seulement *régularisé* dans ses indications. Qu'il me soit permis de rétablir ici les faits sous leur véritable aspect.

La première idée de mesurer les températures par les courans thermoélectriques est due à M. Becquerel : son but étant d'évaluer les hauts degrés de chaleur, il forma son *thermomètre électrique* avec des fils de platine et de palladium qu'il mettait en communication avec un galvanomètre multiplicateur construit d'après les principes de M. Poggendorf. Quelques années plus tard M. Nobili se proposa d'employer le thermoélectricisme à la confection d'un *thermoscope de contact* supérieur en sensibilité à celui de feu M. Fourier, consistant, comme on sait, en un thermomètre ordinaire autour duquel on nouait un petit sac en peau flexible rempli de mercure. Il se servit pour cela de bismuth et d'antimoine qui développent le maximum d'effet thermoélectrique : il en forma une pile qui plongeait presque entièrement dans une boîte cylindrique en bois où il versa du mastic fondu, de manière à ne laisser à découvert que les contacts alternes supérieurs qui étaient polis et réduits dans un même plan : deux barres en cuivre passant à travers les parois servaient à établir les communications avec les deux bouts d'un galvanomètre astatique. On tenait la boîte à la main, et on touchait avec la face découverte de la pile les corps dont on voulait apprécier les différences de température. Les élémens de cette pile étaient au nombre de 12 (6 couples), repliés

traverser un nombre considérable de lames, en conservant un intensité suffisante; mais heurensement cette expérience n'est pas nécessaire pour montrer que les rayons calorifiques provenant de différentes sources, sont d'une aptitude égale à la polarisation. Il suffit de faire voir que sous l'action d'un nombre donné de lames, placées à une

---

rectangulairement et en sens contraire aux deux extrémités, afin d'empêcher le contact des parties intermédiaires lorsqu'ils étaient soudés bout à bout : leur section était de 40 à 50 millimètres carrés, et le diamètre de la boîte de 2 à 3 pouces. Je partis de là pour en faire un *thermoscope de rayonnement*. M'étant aperçu par quelques essais préliminaires, que l'action sur le multiplicateur dépendait beaucoup plus du nombre que de la grosseur des élémens, et que d'ailleurs les courans thermoélectriques n'acquièrent jamais entre certaines limites la tension nécessaire pour traverser les corps non métalliques, je donnai aux élémens la forme de petits barreaux aplatis, trente à quarante fois plus légers que ceux de M. Nobili, et je les maintins isolés dans toute leur longueur, excepté aux extrémités où se trouve la soudure, par des bandelettes de papier; j'en augmentai considérablement le nombre, et je les fixai par le milieu sur un opercule adapté à un anneau transversal de 7 à 8 lignes de diamètre et assez bas, en sorte que les deux extrémités et une grande partie du reste fussent parfaitement libres. Je couvris ensuite de noir de fumée toutes les parties saillantes de ma pile, et je les environnai de tubes cylindriques ou de réflecteurs coniques selon que je voulais apprécier l'action d'un petit faisceau de rayons parallèles ou recueillir la chaleur divergente qui provient des murs d'une chambre ou de toute autre large surface éloignée; je lui donnai enfin la forme et les proportions que possèdent les thermomultiplicateurs si habilement construits par M. Gourjon, que l'on retrouve aujourd'hui dans les principaux cabinets de physique de Paris et de l'étranger.

L'avantage que l'on obtient en diminuant considérablement la section transversale des élémens n'est pas seulement celui de pouvoir en intr[illegible]e un plus grand nombre dans un espace très resserré et d'au[illegible] tension du courant électrique qui doit traverser

inclinaison déterminée, toutes ces espèces de chaleur rendues parallèles, au moyen d'une lentille de sel gemme, et séparées des rayons provenant de l'échauffement variable des piles polarisantes, donnent des indices de polarisation sensiblement égaux. A cet effet on emploie avec le plus grand avantage les piles composées d'un petit nombre d'élémens qui fournissent une transmission suffisamment abondante de la chaleur lancée par une source quelconque.

---

le long fil du galvanomètre, mais cette petite section empêche surtout la formation des courans en retour qui avaient lieu dans l'intérieur de la pile de M. Nobili, et détruisaient une partie de l'effet produit. Le mastic qui entourait l'une des faces de cette pile était aussi un grand inconvénient, car il empêchait que les variations thermométriques extérieures se communiquassent avec une égale vitesse à toutes les parties métalliques, de sorte que souvent on avait pendant des heures entières des déviations de 30 à 40° produites par la seule différence de température entre le mastic et l'air ambiant. Enfin en substituant le métal poli au bois dans la confection des enveloppes, on mettait l'instrument à l'abri des rayonnemens calorifiques extérieurs, ce qui permettait à l'observateur de s'approcher de l'instrument sans craindre que la chaleur propre de son corps ne nuisît aux expériences.

La plus grande partie des changemens que je fis subir à la pile thermoélectrique se trouvent consignés dans une note publiée par M. Nobili lui-même, qui en reconnut tellement l'importance que « dorénavant, dit-il, j'unirai une *seconde pile* de ce genre à *mon premier thermomultiplicateur.* » (Bibliothèque universelle, t. XLIV, p. 233.) Mais dès lors il ne fut plus réellement question de son ancienne *pile de contact.* Voilà pourquoi M. Nobili crut juste et convenable d'adjoindre mon nom au sien lorsque le thermomètre électrique actuellement en usage, c'est-à-dire le thermomultiplicateur *destiné à la mesure de la chaleur rayonnante*, fut présenté à l'Institut (séance du 5 septembre 1831).

Les indices de polarisation se calculent facilement d'après les données de l'observation, au moyen de la table qui fournit les rapports entre les forces et les déviations des aiguilles aimantées du galvanomètre ; mais si l'on veut se rendre indépendant de cette table, et montrer par la simple inspection des mouvemens de l'index galvanométrique l'égale polarisation de la chaleur rayonnante lancée par les sources de différente température, le platine incandescent, par exemple, et le cuivre à 400°, il faut employer un artifice analogue à celui que nous avons décrit tantôt en parlant des rayons calorifiques transmis par différentes espèces de corps exposés au rayonnement de la flamme.

Après avoir observé le plus grand effet calorifique que l'on peut obtenir au moyen de la chaleur dérivée du cuivre à 400° [illegible] reprend le platine incandescent et on interpose sur le trajet des rayons transmis par les piles à plans de réfraction parallèles, une ou plusieurs lames de verre, afin de diminuer considérablement l'énergie du rayonnement calorifique plus intense, et le rendre égal à celui de la faible source, lorsque les plans de réfraction des piles sont aussi parallèles. On dispose ensuite ces plans perpendiculairement, et on voit que l'index du galvanomètre descend précisément de la même quantité dans les deux cas.

M. Brewster a trouvé que pour atteindre, au moyen de la réfraction, la limite d'obliquité où la polarisation de la lumière devient complète, il faut un nombre de lames d'autant moindre, que la force réfringente de ces lames est plus grande. La réfrangibilité de chaque rayon coloré [illegible] pose la lumière blanche, va en diminuant

du violet au rouge : donc pour une certaine série de lames disposées sous une inclinaison déterminée, inférieure à son angle, limite de polarisation complète, la quantité de lumière polarisée sera plus forte pour les rayons violets que pour les bleus, plus forte pour les bleus que pour les verts, etc.

L'analogie nous porte à croire que les choses doivent se passer de la même manière pour les diverses espèces de rayons calorifiques que nous avons plusieurs fois comparés aux lumières de diverses couleurs. Mais ces variations échappent entièrement, comme nous venons de le voir, à nos moyens actuels de calorimétrie ; et cela ne peut guère nous surprendre si nous réfléchissons : 1° que dans le cas de la lumière les différences entre les quantités polarisées par le verre ou le mica, agissant à une incidence donnée sur le violet et le rouge, qui sont les rayons de plus grande et de plus petite réfrangibilité, ne dépassent pas de beaucoup le centième, même pour les cas les plus favorables ; 2° que ces petites variations n'auraient pas été probablement découvertes et mesurées, si le critère de la coloration qui permet de distinguer immédiatement à l'œil les rayons lumineux de diverse réfrangibilité eût manqué dans la lumière comme dans la chaleur ; 3° que les différences de réfraction des divers rayons de chaleur provenant des sources terrestres sont fort petites, et qu'elles dépassent d'une quantité à peine sensible l'étendue des variations analogues de la lumière (1) ; 4° que l'on ne peut jamais opérer sur une seule sorte de rayons calorifiques, puisque chaque

(1) T. LV, p. 368 de ces Annales.

flux direct de chaleur en contient plusieurs espèces, lesquelles passent par groupes plus ou moins composés à travers les piles de mica et autres lames interposées, et donnent par conséquent une espèce d'indice intermédiaire entre les extrêmes, dont les valeurs sont déjà elles-mêmes très rapprochées.

La transmission calorifique variable d'une série nombreuse de lames parallèles, présentées sous des inclinaisons croissantes au rayonnement de la flamme, nous a conduits tantôt à la conséquence que la chaleur se polarise comme la lumière, par réflexion; c'est-à-dire que cette espèce de polarisation a lieu dans un plan perpendiculaire à celui de la chaleur polarisée en vertu des forces réfringentes, et que l'angle où elle s'effectue complétement diffère d'une quantité à peine appréciable de celui que donne la polarisation complète de la lumière. Nous ajouterons maintenant que cet angle ne subit aucune variation sensible en changeant la nature du rayonnement calorifique, soit par l'interposition de lames de différente diathermansie, soit en substituant à la flamme d'autres sources de chaleur. Les rayons émergens du verre noir opaque, transmis par une pile de soixante-dix lames, donnent sur mon appareil des actions qui, à 33° 30' d'inclinaison, moment du maximum d'effet, poussent l'index à plus de 30°, et le laissent descendre rapidement vers le zéro lorsqu'on incline les lames dans l'un ou l'autre sens : les rayons directs du cuivre chauffé à 400° reproduisent les mêmes rapports d'intensité aux diverses inclinaisons, mais sur une échelle beaucoup plus petite.

J'observerai ici une fois pour toutes, que dans le plus gra[illegible]mbre des expéri[illegible]ces de polarisation calorifi-

que, où l'on désire des rayons de chaleur sans mélange de lumière ; la chaleur obscure des corps chauffés au dessous de l'incandescence peut être remplacée très avantageusement par la chaleur émergente du verre noir complétement opaque, exposé aux flux calorifiques des flammes ou du platine incandescent ; car cette sorte de chaleur est bien certainement tout-à-fait obscure, et de plus douée d'une diathermansie très analogue à celle du mica : elle présente par conséquent toutes les conditions désirables pour vérifier sur la chaleur seule les faits correspondant à ceux que l'on observe dans la polarisation lumineuse.

L'invariabilité qui se manifeste dans l'angle de la polarisation complète de la chaleur par réflexion, malgré les différences des indices moyens de réfraction des divers faisceaux incidens, se conçoit, relativement aux limites de précision fournies par nos moyens calorimétriques actuels, par des raisons tout-à-fait analogues à celles que nous venons d'exposer en parlant de la polarisation par réfraction.

Au reste, quand même on parviendrait un jour à isoler les divers rayons calorifiques, et à mesurer avec la plus grande exactitude leurs indices de polarisation pour une incidence donnée, on ne ferait qu'ajouter à la science de la chaleur rayonnante un nouvel élément qui séparerait de quelques *fractions de degré* les inclinaisons actuellement connues, où les différentes espèces de rayons donnent la même quantité de polarisation. Mais toutes ces espèces pouvant se polariser complétement, seraient encore, malgré ces petites distinctions, de la même *nature polarisable*.

La chaleur se polarise donc absolument comme la lumière, par réfraction et par réflexion ; conclusion qui confirme pleinement la théorie que nous avons développée dans la première partie de ce Mémoire, afin de montrer comment les phénomènes de polarisation peuvent avoir lieu dans l'intérieur des tourmalines sans qu'il soit possible de les apercevoir au dehors (1). En effet, rappelons-nous que certaines espèces de tourmalines donnent une polarisation calorifique qui est totale, incomplète ou nulle en apparence, selon la qualité de la chaleur employée. Mais nous venons de voir que tous les rayons calorifiques se polarisent également. Il existe donc dans les tourmalines une cause qui, tantôt dissimule l'action polarisante et tantôt la laisse à découvert. Cette cause ne peut être que la double réfraction qui, dans les plaques taillées parallèlement à l'axe de cristallisation, produit toujours deux faisceaux superposés, également intenses, mais différemment polarisés : dans le cas où l'action des tourmalines se manifeste, un de ces faisceaux se trouve tout-à-fait absorbé, l'autre reste seul et montre son sens propre de polarisation ; dans le cas opposé, les deux faisceaux subissent une absorption égale, et sortent ensemble totalement neutralisés sous le rapport de la polarisation. Or, si dans cette dernière circonstance la chaleur émergente ressemble à de la chaleur ordinaire, il faut nécessairement que le second faisceau qui était précédemment absorbé, soit polarisé à angle droit sur l'autre ; il faut de plus que sa polarisation soit complète, car tel est l'état où se montre isolément le premier faisceau de chaleur.

[illegible] 18 de ces Annales.

La production des deux faisceaux calorifiques dans les milieux bi-réfringens, et leur polarisation rectangulaire, se déduit aussi d'une autre expérience tout-à-fait analogue à celles que l'on fait en optique pour montrer l'action que les corps doués de la double réfraction exercent sur la lumière polarisée.

Si un rayon de lumière réfléchi à 35° 25′ par un miroir de verre noir, traverse perpendiculairement une lame de chaux sulfatée ou de mica, et tombe ensuite sur une seconde surface de verre également inclinée de 35° 25′, celle-ci réfléchit la lumière incidente en quantité plus ou moins grande, selon les positions qu'affectent la section principale de la lame cristallisée et le plan de la seconde réflexion par rapport au plan de la réflexion primitive, où le rayon de lumière se trouve d'abord polarisé.

Considérons les deux miroirs indépendamment de la lame cristallisée. Faisons d'abord coïncider leurs plans de réflexion, et plaçons ensuite ces plans perpendiculaires : dans le premier cas, nous obtiendrons le *maximum* de lumière réfléchie ; dans le second cas, le *minimum*.

Maintenant, si l'on interpose entre les deux miroirs la lame doublement réfringente, après avoir tracé sur ses bords le sens de la section principale, et si on amène cette section parallèlement ou perpendiculairement au plan primitif de réflexion, il n'y a rien de changé : les proportions de lumière réfléchie par le second miroir restent les mêmes dans les deux cas : de là la dénomination d'*axes neutres*, que l'on donne à ces deux sens de la lame. Mais si l'on incline la section principale ou sa perpendiculaire, de manière que l'une d'elles forme un angle de 45° avec le plan de la polarisation primitive, il y a une forte altération dans la réflexion du se-

cond miroir; le maximum de lumière réfléchie est diminué, le minimum augmenté, et la diminution d'intensité produite dans le premier cas, où les plans de réflexion sont parallèles, se trouve précisément égale à l'augmentation qui a lieu dans le second cas, où les plans de réflexion sont perpendiculaires.

Ces variations d'intensité, causées par la position particulière de la section principale du cristal bi-réfringent, par rapport au plan de la polarisation primitive, exigent pour se produire une certaine épaisseur dans la lame interposée, épaisseur dépendante de la nature de cette lame, mais toujours extrêmement petite : elles sont en outre accompagnées d'une coloration brillante qui cesse aussi à de certaines limites d'épaisseur, pareillement dépendantes de la qualité particulière du cristal interposé. Ici nous faisons abstraction des couleurs, et nous ne considérons que l'intensité, laquelle suit toujours la loi énoncée, soit que l'on aperçoive ces couleurs, soit qu'on ne les aperçoive pas, et que la lumière réfléchie se montre complétement blanche, comme cela arrive pour les plaques de chaux sulfatée d'une épaisseur supérieure à un demi-millimètre environ, et pour les lames de mica d'une épaisseur à peu près double.

Il serait superflu, au but que nous nous proposons, d'entrer dans tous les détails théoriques relatifs aux diverses modifications que la lame interposée imprime au faisceau lumineux à mesure que sa section principale tourne autour du plan de la polarisation primitive, détails que l'on trouve insérés dans tous les traités d'optique. Qu'il nous suffise de rappeler que l'égalité des deux variations, dont nous avons parlé tantôt, est une conséquence nécessaire de la double réfraction et de la

polarisation complète et rectangulaire que subit le faisceau lumineux dans l'intérieur du cristal bi-réfringent. En traversant ce mince cristal, la lumière polarisée par le premier miroir se subdivise en deux parties sensiblement superposées, ou conserve son unité, selon que l'un quelconque des axes neutres est incliné, ou parallèle au plan de la polarisation primitive. Lorsque la subdivision a lieu, il en résulte, sous l'inclinaison particulière de 45°, deux faisceaux d'égale intensité, l'ordinaire et l'extraordinaire, qui, dans les deux cas que nous examinons, ont toujours leurs plans de polarisation tournés de manière que l'un d'eux se trouve précisément compris dans le plan de réflexion du second miroir, l'autre dans le sens perpendiculaire : le premier seul peut subir la seconde réflexion et parvenir à l'œil. Or, un de ces deux faisceaux est tantôt ajouté à la lumière réfléchie par le second miroir, et tantôt retranché ; voilà pourquoi l'augmentation produite dans le cas des plans de réflexion perpendiculaires est égale à la diminution qui a lieu lorsque ces plans sont parallèles.

Les faits que nous venons d'exposer n'exigent pas absolument l'emploi de deux miroirs, mais on les obtient aussi avec un couple de tourmalines, dont les axes sont rendus successivement parallèles ou perpendiculaires. On peut enfin les observer moyennant deux séries de lames parallèles de verre convenablement inclinées sur les rayons incidens et disposées de manière que leurs plans de réfraction se trouvent tantôt parallèles et tantôt perpendiculaires.

Maintenant, si on peut reproduire les mêmes phénomènes sur les rayons calorifiques, on devra en conclure que la chaleur se réfracte et se polarise comme la lu-

mière dans les corps doués de la double réfraction. Cette expérience a été tentée par M. Forbes, avec deux de ses piles micacées, donnant de 20 à 30 centièmes de polarisation sensible, entre lesquelles il interposait une large lame verticale de mica munie de deux bases contiguës et inclinées entre elles de 135°. La section principale ayant une direction perpendiculaire à l'un des deux côtés dont cette double base était formée, et le plan de la réfraction primitive restant toujours vertical, on pouvait, en faisant poser la lame tantôt sur l'une, tantôt sur l'autre base, et en disposant le second plan de réfraction, tantôt verticalement, tantôt horizontalement, obtenir les actions indiquées dans le tableau suivant :

Sources calorifiques.	Variation, en degrés du thermomultiplicateur, observée lorsque la section principale de la lame de mica interposée passe de la verticale à 45° d'obliquité, tandis que le plan de réfraction de la seconde pile est :	
	Vertical.	Horizontal.
Mercure à 250°	— 0°,25	+ 0°,28
Cuivre à 400°	— 0°,517	+ 0°,545
Platine incandescent	— 2°,18	+ 2°,52
Lampe d'Argant	— 1°,45	+ 1°,37

En comparant chaque variation positive avec la variation négative correspondante, on voit que la première est constamment supérieure à la seconde pour les deux sources de chaleur douées de lumière, et le platine incandescent ; le contraire a lieu pour le rayonnement de la lampe : la différence qui est de cinq à six centièmes pour les [illegible] derniers cas, s'élève à près de 12 centièmes p[illegible]. Mais, d'après la nature des expériences, d[illegible] table tend généralement à monter la

coïncidence des deux variations (1). Je ne sais si cette tendance paraîtra suffisante à la généralité des physiciens.

Réellement il y a de quoi s'effrayer quand on voit que les effets produits se montent à peine à quelques fractions de degré pour la chaleur obscure, qui est celle qui nous intéresse davantage; car il est fort difficile d'évaluer des quantités inférieures à un quart de degré sur le cercle du thermo-multiplicateur, qui n'a guère que 5 centimètres de diamètre : d'autre part, les circonstances les plus légères en apparence peuvent produire des variations qui sont pour le moins aussi étendues que les déviations observées dans les deux premiers cas. Il est vrai que M. Forbes a adapté à son galvanomètre un système micrométrique, au moyen duquel il a pu apprécier plus facilement, à l'estime, jusqu'aux dixièmes de degré, et que de plus, ce physicien a tâché de se mettre à l'abri des causes perturbatrices, en prenant les moyennes de plusieurs observations. Mais ces expédiens n'ont pas été suffisans dans le cas actuel; on le voit avec évidence par la nature même des résultats obtenus sur les rayons de chaleur obscure qui, donnant une différence assez considérable et toujours dans le même sens, seraient loin de prouver l'égalité des deux actions, si on ne la déduisait du cas analogue de la lumière, où cette égalité est établie sur des inductions qui ne peuvent laisser le moindre doute.

Pour rendre l'expérience concluante par elle-même, il fallait l'exécuter sur un flux calorifique obscur, très

---

(1) Voici les expressions mêmes de l'auteur : « The table generally « points to a coincidence, and that as close as by the nature of the « experiments we should perhaps be warranted in expecting. » (J. of the R. S. of E., v. XIII, p. 163.)

intense et très transmissible au travers du mica, afin de pouvoir le polariser presque complétement par des piles à lames nombreuses, tout en lui conservant une portion notable de son énergie, et le rendre, ainsi fortement polarisé, plus sensible à l'action doublement réfractrice de la lame interposée. Il fallait de plus se mettre à l'abri de l'échauffement du système micacé qui tend toujours à diminuer les effets apparens de polarisation.

Pour satisfaire à ce double but, rien de mieux que nos rayons calorifiques rendus parallèles par la lentille de sel gemme et complétement séparés de la lumière et de la plus grande partie de la chaleur absorbable par le mica moyennant leur transmission préalable au travers de verre noir opaque. Je fis donc tomber un faisceau de cette chaleur obscure sur mes deux piles de vingt lames inclinées de 33° 30′ sur l'axe de rayonnement, j'interposai entre elles la lame perpendiculaire de mica, et après m'être assuré, par le moyen indiqué plus haut, que la chaleur propre rayonnée par la dernière pile sur le corps thermoscopique était insensible, je passai à la mesure des deux variations qui se trouvèrent alors très étendues, ainsi qu'on va le voir par le tableau suivant :

Origine des rayons obscurs transmis par le verre noir opaque.	Variation, en degrés du thermomultiplicateur, observée lorsque les axes neutres de la lame interposée passent, relativement au plan de réfraction de la première pile, des directions parallèle et perpendiculaire à 45° d'inclinaison, tandis que le plan de réfraction de la seconde pile lui est	
	Parallèle.	Perpendiculaire.
Lar	— 29°,32	+ 29°,27
Lai	— 27°,31	+ 27°,56
Pla	— 31°,19	+ 31°,15

Chacune des trois sources de chaleur était placée au centre d'un réflecteur sphérique; le faisceau calorifique à rayons parallèles, après avoir traversé le verre noir et le système des lames micacées, arrivait sur le corps thermoscopique, sans y être condensé par le collecteur dont on n'avait nullement besoin, à cause de la grande intensité des effets produits. La lame de mica, interposée entre les deux piles, avait une forme circulaire, et son épaisseur était égale à $0^{mm},2489$; elle ne pouvait tourner que dans son propre plan autour du centre qui restait par conséquent immobile pendant ce mouvement de rotation.

L'égalité entre la variation négative et la variation positive correspondante est établie ici avec toute l'exactitude désirable : car leurs différences sont inférieures à $\frac{1}{300}$, et tantôt dans l'un, tantôt dans l'autre sens. Cependant, chaque nombre contenu dans ce tableau ne résulte que de dix seules observations : il est vrai que ces observations ont été faites avec le plus grand soin et que les différences entre le maximum et le minimum de chaque série ne dépassaient guère le demi-degré.

Supposons maintenant qu'on fasse tomber un faisceau horizontal de la chaleur obscure sortant du verre noir sur une surface verticale de verre ou de mica, à l'angle de la polarisation complète ; qu'on transmette ensuite perpendiculairement les rayons réfléchis au travers de notre lame circulaire de mica, et qu'on reçoive la chaleur émergente sur une autre surface de verre ou de mica, disposée parallèlement à la première ; elle y subira une seconde réflexion et reviendra dans une direction parallèle à la direction primitive en s'éloignant toujours de la source. Si on place à une certaine distance des deux réflecteurs la pile thermoscopique, de manière à ce

qu'elle puisse recevoir l'impression du faisceau de chaleur qui a subi les deux réflexions et la transmission intermédiaire du disque micacé, on observe, en tournant ce disque dans son propre plan, une action beaucoup moins énergique, lorsque la section principale est inclinée à 45° sur l'horizon, que dans le cas où elle se trouve horizontale ou verticale. Les effets obtenus sont presque aussi sensibles que les différences rapportées dans le tableau précédent : car en passant de l'une à l'autre position de la section principale, l'index du galvanomètre parcourt des arcs de 20 à 25°.

Cette expérience, tout-à-fait analogue aux précédentes, est très intéressante, puisqu'elle permet d'isoler complétement, quant au mode de leur manifestation, les forces polarisantes qui se développent dans l'acte de la réflexion, des forces semblables développées pendant la réfraction simple. En effet, jusqu'à présent, pour rendre sensibles les premières forces de polarisation, il nous a fallu avoir recours aux secondes. Ici les rayons ne subissent aucune réfraction ordinaire, mais seulement deux réflexions successives : la lame interposée perpendiculairement au faisceau de chaleur obscure qui va de l'un à l'autre miroir ne fait, pour ainsi dire, que dévoiler son état de polarisation produit par la seule réflexion. A la vérité, on pourrait développer séparément ce dernier genre de polarisation calorifique, par un moyen plus direct et tout-à-fait pareil à celui que l'on emploie pour montrer le phénomène analogue de la lumière ; mais il serait fort chanceux de déplacer la source ou le thermoscope, afin de donner [illegible] deux plans de réflexion la direction perpendicul[illegible]ourrait objecter que les rayons calori-

fiques ne se présentent pas à l'ouverture du tube thermoscopique, avec les mêmes directions qu'ils affectaient lorsque les deux plans de réflexion se trouvaient parallèles, ou bien que l'intensité de la source, ou sa position relativement aux miroirs, ont été altérées pendant le transport.

Mais revenons aux piles. Lorsque les plans de réfraction sont perpendiculaires, l'interposition du disque circulaire de mica, entre les deux séries de lames, augmente la transmission calorifique, dans le cas où sa section principale est inclinée de 45° sur le premier plan de réfraction et laisse à peu près la transmission à son état naturel, dans le cas où le disque présente sa section principale parallèlement à ce plan. D'après les dénominations adoptées en Angleterre, M. Forbes appelle *effet de dépolarisation* le rapport des quantités de chaleur transmises à travers le système, dans ces deux positions de la lame. En cherchant à déterminer un tel rapport pour la chaleur provenant de différentes sources, M. Forbes trouve qu'il varie, tout en employant la même lame *dépolarisante* et le même système de piles disposées sous une inclinaison constante. Ainsi, dans une certaine circonstance, la chaleur du cuivre chauffé à 400° lui donne, par une moyenne de plusieurs observations 100 : 118; et la chaleur du platine incandescent 100 : 134. Il en conclut que les rayons calorifiques sont *plus ou moins dépolarisables*, selon leur propre nature (1).

Si on a bien saisi le sens des raisonnemens que nous avons développés au commencement de cette seconde partie du Mémoire, on comprendra aisément que la conclusion de M. Forbes ne saurait être admise. En effet

(1) Trans. of the R. S. of. Edinb, vol. XIII, part. I, pag. 155.

nous avons vu que dans les conditions de distance qu'il a adoptées, la chaleur provenant de l'échauffement de tout le système de mica se mêlait d'une manière sensible aux rayons directs de la source qui traversaient immédiatement les lames. Pour chacune des sources employées, l'échauffement des piles, et par suite la quantité de la chaleur propre qu'elles rayonnent sur le corps thermoscopique, ne change point dans les deux positions que l'on donne successivement à la section principale de la lame interposée. Cependant, l'absorption calorifique du mica, d'où dérive ledit échauffement, varie avec la qualité des rayons incidens, et devient d'autant plus forte que la source fournit de la chaleur moins transmissible par le système. D'ailleurs nous allons voir que tous les rayons calorifiques éprouvent le même *effet de dépolarisation* et donnent par conséquent la même différence entre les deux portions de chaleur qui traversent immédiatement le système, lorsque la section principale est parallèle puis inclinée de la même quantité sur le plan de la polarisation primitive. Mais il est évident qu'en ajoutant un nombre donné à deux quantités différentes, celles-ci doivent necessairement se rapprocher de l'égalité, et d'autant plus que le nombre ajouté est plus grand. Donc, la chaleur des sources à basse température, c'est-à-dire la chaleur des sources à rayons peu transmissibles par le mica, subissant une plus grande absorption, devait produire, dans les expériences de M. Forbes, une *dépolarisation* plus petite *en apparence* que la chaleur des sources à température élevée dont les rayons communiquent un moindre échauffement au système.

Je d[illegible]*lité de dépolarisation* de toutes sortes de [illegible]s moyens totalement analogues à

ceux que j'emploie pour prouver l'*égalité de leur polarisation*.

S'il s'agit des flux calorifiques hétérogènes, transmis par différens corps soumis au rayonnement de la flamme, je prends ceux doués des diathermansies les plus opposées, qui, réunis séparément au système de dépolarisation, transmettent des quantités égales de chaleur, lorsque la section principale de ma lame circulaire est parallèle ou perpendiculaire au plan de la polarisation primitive; et j'incline dans l'un et l'autre cas la section principale à 45° sur ce plan : la marche de l'index galvanométrique est précisément la même pour les deux expériences.

Si l'on veut constater cette égalité, relativement à la chaleur lancée par des sources différentes, on observe d'abord le maximum de transmission obtenu avec la source à basse température, et on interpose ensuite sur le trajet extérieur du rayonnement de la source à température élevée des lames plus ou moins épaisses de verre, jusqu'à ce que l'effet de la transmission minimum soit égal à celui que l'on a observé sur la source précédente. On passe ensuite aux augmentations produites dans les deux cas, en inclinant la section principale à 45° sur le plan de réfraction de la pile antérieure : ces deux augmentations sont encore égales entre elles.

Dans toutes ces expériences, la marche de l'aiguille indicative du galvanomètre est très étendue; car nous avons vu tantôt qu'elle parcourt quelquefois des arcs qui surpassent les 30°. Le plus petit des angles décrits, en vertu du changement de direction de la section principale, est dû à l'action de la chaleur lancée par le cuivre chauffé à 400°, qui ne peut guère pousser l'aiguille au delà de 7°; mais comme au moyen de l'artifice que nous

venons d'indiquer, on peut mettre la chaleur de la flamme en mesure de donner précisément le même mouvement, l'égalité de la dépolarisation, dans ces deux cas extrêmes, est de la plus grande évidence.

Les deux faisceaux de lumière produits par la plaque de mica ou de chaux sulfatée dans les positions où la section principale est incliné de 45° sur le plan primitif de polarisation, interfèrent entre eux, lorsqu'ils sont réfléchis ensemble par le second miroir, ou transmis par la seconde pile, et développent ainsi les belles couleurs dont nous avons parlé plus haut. Y a-t-il une interférence analogue pour les rayons calorifiques ?

La coloration étant ici le critère de l'interférence, j'ai cru un instant que je parviendrais facilement à constater l'existence de ce dernier phénomène dans la chaleur par des expériences de diathermansie. Je vais tâcher d'expliquer plus clairement ma pensée.

On sait que les deux images colorées, obtenues par l'interposition de la lame de mica ou de chaux sulfatée ayant la section principale inclinée de 45° sur le plan de la polarisation primitive, tandis que le second plan de polarisation est rendu alternativement parallèle ou perpendiculaire au premier, ont toujours des teintes complémentaires. Supposons que ces teintes soient le rouge et le vert. Si on regarde les deux images produites ainsi successivement, au travers d'un verre coloré d'un rouge bien épuré, on verra la première et pas la seconde. Si au lieu de verre rouge on emploie un verre blanc, ou d'autres verres colorés, on verra alors les deux images tantôt dans leur état naturel et tantôt altérées : l'image rouge plus que la verte, ou l'image verte plus que la rouge, selon la [illegible] un interposé.

Ces altérations différentes, produites dans l'énergie relative des deux images, par l'interposition d'un écran donné, ne seraient-elles pas tout aussi bien sensibles pour nous, si nos yeux perdaient la faculté de distinguer les couleurs, en conservant la seule sensation de l'intensité lumineuse? Or la vue, réduite à cet état de simplicité, deviendrait, pour la lumière, ce que sont nos thermomètres pour la chaleur. Donc, en faisant passer les deux *faisceaux complémentaires de la chaleur obscure* par une substance diathermane, douée d'une diathermansie bien prononcée, il serait fort possible qu'ils ne fussent pas également absorbés; et, alors, on aurait une preuve indirecte de l'interférence des deux faisceaux calorifiques. J'ai tenté l'expérience avec plusieurs sortes de plaques; j'ai toujours obtenu le même rapport de transmission dans les deux cas. Ces résultats ne décident point la question négativement : il est possible et je dirai même probable, d'après les analogies, que les rayons calorifiques interfèrent, mais nous n'avons pas encore, à mon avis, un seul fait d'ou l'on puisse déduire une preuve expérimentale quelconque, directe ou indirecte, de ces interférences.

Quant à la polarisation de la chaleur, son existence et ses lois générales me semblent bien constatées par les faits nombreux contenus dans ce Mémoire. J'ai taché de décrire les expériences fondamentales le plus clairement qu'il m'a été possible, afin que toutes les personnes qui s'intéressent aux progrès de la physique puissent les étudier à leur aise. J'ajouterai qu'elles ne sont ni difficiles ni capricieuses; je les ai répétées un grand nombre de fois et devant plusieurs physiciens : elles ont toujours parfaitement réussi.

Nous nous étions proposé, en commençant ce travail, d'expliquer les contradictions que présentent les résultats obtenus par les divers expérimentateurs qui se sont occupés de la polarisation calorifique. Cette tâche devient maintenant inutile après les longs développemens où nous avons dû entrer relativement aux expériences de M. Forbes.

Excepté le cas des tourmalines, qui rendent les phénomènes de polarisation sensibles ou non, selon la qualité particulière de ces minéraux, toutes les différences observées sur la polarisation de la chaleur développée par les forces de réflexion et de réfraction tiennent à L'ÉCHAUFFEMENT PLUS OU MOINS SENSIBLE des appareils de polarisation.

La portion de chaleur régulièrement réfléchie par les miroirs et réfractée ou transmise immédiatement par les piles est très petite, relativement à la quantité de chaleur que ces miroirs ou ces lames absorbent. Si on place le corps thermoscopique de manière à ce qu'il soit affecté contemporanément par ces deux espèces de chaleur, la différence qui existe entre les faibles rayons réfléchis ou réfractés dans les deux positions parallèles ou perpendiculaire, des plans de polarisation, *est dissimulée* par l'énorme quantité de chaleur que les polariseurs rayonnent également sur le thermoscope dans les deux cas. Cette différence commence à se manifester, si le rayonnement secondaire des miroirs ou des piles exerce sur le thermoscope une action comparativement plus faible que celle du faisceau calorifique qui subit la réflexion ou la transmission immédiate. Elle atteint enfin son [illegible]rmal, lorsque, par une disposition convena-

ble des appareils, on soustrait complétement le thermoscope à l'effet sensible d'un tel rayonnement, en le laissant exposé à l'action de la seule chaleur réfléchie ou réfractée.

En jetant un coup d'œil général sur l'ensemble des faits qui composent aujourd'hui la science de la chaleur rayonnante, on voit que cet agent se propage, se réfléchit, se réfracte et se polarise absolument comme la lumière; si ces propriétés restent souvent inaperçues, on doit l'attribuer à un défaut de diathermanité, dans la plupart des corps, ou à la manière toute particulière suivant laquelle leur absorption se manifeste sur le rayonnement de la chaleur.

Quelques milieux, comme l'air et le sel gemme, transmettent également toutes sortes de rayons calorifiques ou lumineux; mais les autres se comportent d'une manière différente sur les rayons des deux agens, éteignant tantôt plus de lumière que de chaleur, et tantôt plus de chaleur que de lumière. On a ainsi le spectacle singulier de corps qui absorbent complétement les rayons lumineux et se laissent traverser par certains rayons calorifiques, et de substances perméables à la lumière, arrêtant complétement toutes les espèces de chaleur.

Des différences analogues se reproduisent dans la réflexion diffuse que les deux rayonnemens éprouvent à la surface des corps opaques et athermanes : car nous voyons des matières parfaitement blanches réfléchir ou absorber des proportions extrêmement diverses de chaleur, selon la qualité des rayons calorifiques; et cependant ces mêmes surfaces blanches absorbent tous les rayons

[illegible] proportions égales ; on le déduit, avec la [illegible] évidence, de l'absence même d'une colora[illegible], qui ne manquerait pas de paraître, lors[illegible] ces surfaces à la lumière ordinaire, si par [illegible] d'absorption, les rayons colorés qui entrent [illegible] composition de la lumière irrégulièrement réflé[illegible] pas exactement entre eux les mêmes rap[illegible] intensité des rayons incidens.

D'autres inégalités, tirant toujours leur origine de [illegible]orption, se manifestent dans les phénomènes de po[illegible]ation que présentent les tourmalines : ici les deux [illegible] où se divise un rayon de lumière, en pénétrant [illegible] l'intérieur des plaques, se modifient tellement dans [illegible] marche progressive, que le faisceau ordinaire est [illegible]ment absorbé pendant la traversée, et que le fais[illegible] extraordinaire se présente seul complétement pola[illegible] à l'émergence : et cela quelle que soit la couleur de la lumière incidente. La même chose n'a plus lieu pour la chaleur rayonnante, dont les deux faisceaux produits à l'entrée des mêmes plaques polarisantes éprouvent des absorptions tantôt extrêmement diverses, tantôt parfaitement égales : ce qui entraîne dans les apparences de polarisation de grandes différences, selon la qualité des rayons calorifiques.

La polarisation devient égale pour toutes sortes de rayonnemens, si on la produit moyennant les forces de réfraction et de réflexion, qui sont tout-à-fait indépendantes de l'absorption des milieux.

Il en est de même lorsque cette dernière force n'a plus aucune influence sur le phénomène de la réflexion. En [illegible] venons de voir ci-dessus que la réflexion dif-

fuse, où l'absorption joue un si grand rôle, varie considérablement de l'un à l'autre rayon de chaleur; mais la portion du rayonnement incident, qui se réfléchit d'une manière régulière à la surface polie du sel gemme et autres substances diaphanes, est égale pour toutes les espèces de chaleur et de lumières.

Tous les corps, exposés à la chaleur rayonnante, deviennent chauds, et soustraits à l'action du rayonnement, conservent, pendant quelque temps, la chaleur acquise; mais très peu de substances, après leur exposition à la lumière, la retiennent de manière à paraître lumineuses dans l'obscurité : dans le plus grand nombre de cas, la lumière disparaît à l'instant même de l'absorption.

Enfin, la chaleur absorbée se trouve avoir changé, pour ainsi dire, de nature; elle forme alors un flux homogène, et le mode de sa transmission prend des caractères tout-à-fait opposés à ceux qu'affecte le rayonnement calorifique ou lumineux. En effet, cette chaleur absorbée serpente dans tous les sens du corps, elle s'y propage lentement comme la chaleur communiquée par contact, et sa propagation est considérablement modifiée par le déplacement des différentes parties dont le corps est composé. La lumière et la chaleur rayonnante, au contraire, se composent de flux hétérogènes, ne marchent que dans la seule direction rectiligne, parcourant un intervalle quelconque dans un instant imperceptible, et ne ressentent aucune influence de l'agitation plus ou moins vive des milieux qui les transmettent.

En résumé, les lois de ces deux grands agens de la nature et les modifications qu'ils éprouvent par l'action de la matière pondérable sont les mêmes, tant que

leurs rayons peuvent se mouvoir librement. De nombreuses différences se manifestent aussitôt que la marche des deux rayonnemens souffre une interception quelconque, soit à la surface, soit dans l'intérieur des corps.

De l'Action de la Chaleur sur l'Acide Citrique;

Par Robiquet.

L'étude chimique des acides végétaux devient chaque jour plus intéressante, et à mesure qu'on l'approfondit davantage, on reconnaît mieux l'impossibilité d'en tracer l'histoire, en appliquant à tous ce qui serait vrai pour quelques-uns. La plupart des espèces de ce groupe nombreux offrent des particularités si tranchées, qu'on se trouve, pour ainsi dire, dans la nécessité de mettre chacune d'elles hors de ligne et d'en faire une classe à part. C'est ce qui nous est déjà bien démontré par toutes celles qui ont le plus fixé l'attention des chimistes : tels sont les acides oxalique, tartrique, malique, acétique, gallique, et surtout pour l'acide citrique, qui présente de si singulières anomalies, que plus on l'étudie et plus on reconnaît la nécessité de l'étudier encore. En effet, les choses en sont venues au point de ne pouvoir se rendre compte de l'ensemble des faits qu'il présente; et on est encore réduit à des idées conjecturales sur sa vraie constitution, quoiqu'on sache bien cependant qu'il es composée d'un nombre égal d'atomes d'oxigène, d'hydrogè[illegible] carbone. Mais on ignore si chaque atome

composé est formé de 3, 4, 5 ou 6 atomes de chacun de ses élémens. Ce qui rend si difficile de se faire une idée nette de sa vraie nature, c'est surtout la manière dont il se comporte avec l'eau qui entre dans sa composition; car il est plusieurs de ses combinaisons où il retient un nombre fractionnaire d'atomes d'eau, et c'est le seul qui présente une semblable anomalie.

On devait naturellement s'attendre à voir un corps d'une constitution si singulière fournir des résultats différens de ceux que détermine ordinairement l'action de la chaleur sur les autres acides organiques. On sait déjà, par les recherches de M. Lassaigne, de P. Boullay et de M. Dumas, qu'en distillant l'acide citrique à une chaleur modérée, on en obtient de l'eau fortement chargée d'acide pyro-citrique, une liqueur spiritueuse que P. Boullay a dit avoir recueillie, et une espèce d'huile légèrement ambrée qui occupe la partie inférieure du produit total, et qui, avec le temps, se dissout dans l'eau et donne également de l'acide pyrogéné par simple évaporation. M. Baup a plus récemment annoncé l'existence d'un deuxième acide pyro-citrique (1), et Berzélius parle dans son dernier annuaire d'un acide pyro-citrique qu'il a décrit dans l'édition allemande de son traité de chimie, et qu'il dit avoir été découvert par Dahlström. On ne sait presque rien sur la vraie nature des autres produits, et on ignore complétement sous quelles influences ils se forment. On ne sait pas non plus à quelle époque se dégage la liqueur spiritueuse de Boul-

---

(1) Annales de Chimie et de Physique, t. LXI, p. 182.

leurs rayons peuvent se mouvoir librem
breuses différences se manifestent aussit ; car il ne
des deux rayonnemens souffre une i pas qu'au-
conque, soit à la surface, soit dans l' Dans un tel
à coordonner

, les relations
pouvoir coopérer

De l'Action de la Chaleur s assez nette de l'ac-

Par Robi ique, et arriver peut-
vraie composition, mais
quelque nouvelle lu-

L'étude chimique des aci qui se débat sur les
jour plus intéressante, et
davantage, on reconnaît tout me procurer la li-
l'histoire, en appliquan , et connaître à quelle épo-
quelques-uns. La plup rigeai d'abord tous mes soins
breux offrent des p t assez long-temps j'ai fait
trouve, pour ainsi d manque de succès me fit avoir
cune d'elles hors d M. Dumas, qui nous a transmis
C'est ce qui nous Notre savant collègue m'af-
qui ont le plus petit flacon entre les mains de
les acides oxali dit n'en avoir jamais préparé lui-
que, et surto certitude acquise que ce produit
singulières je recommençai sur nouveaux frais,
reconnaît scruter un à un les divers produits qui
choses pour que rien ne pût m'échapper, j'a-
compte reil distillatoire ordinaire un tube à
encore , dont la plus grande branche plongeait
stitu lution de potasse caustique ; puis un autre
ble partait de ce flacon pour se rendre dans
longue éprouvette plongée dans un mé-
; enfin, à cette éprouvette était en-

core adapté un dernier tube destiné à transporter les gaz sous une cloche. Un thermomètre centigrade, gravé sur tige, plongeait dans la cornue, au milieu même de la masse d'acide citrique. Tout étant bien clos, je procédai à une distillation modérée, mais cependant conduite de manière à empêcher la condensation des vapeurs dans la partie supérieure de la panse de la cornue, et leur retour dans le fond; ce qui détermine toujours des décompositions plus avancées et moins nettes. Il me fut facile d'atteindre ce but en recouvrant la cornue d'une espèce de chapiteau, à bord relevé, construit en treillage de fil de fer. Quelques charbons allumés placés sur ce treillage empêchaient les vapeurs de se condenser dans cette partie de l'appareil et les obligeaient à s'acheminer vers le récipient. Je prends toutes ces précautions depuis bien long-temps, et j'ai déjà eu occasion de m'en expliquer ailleurs. Mais je les indique de nouveau, parce qu'on a prétendu dernièrement que c'était pour ne les avoir pas prises, qu'en quelques circonstances analogues j'avais obtenu des résultats différens de ceux qu'on avait publiés. Il est bon qu'on sache que cette objection n'est pas fondée.

L'acide citrique employé dans cette expérience était en grosses plaques et non en cristaux détachés. Il fut séché et pulvérisé avant d'être introduit dans la cornue. Chauffé, il entra en fusion vers 150°, en ayant soin toutefois de persévérer dans cette température pendant quelque temps. La distillation commença bientôt; on vit s'écouler de la cornue un liquide parfaitement incolore, mais légèrement opalin. Un gaz, insoluble dans la potasse, dont personne n'avait fait mention jusqu'alors, se dégage en abondance dès ce commencement, et concur-

... Ce gaz est inflam- ... sa odeur est légèrement ... toutes les propriétés et la ... de carbone. Peu à peu, la ... gaz diminue et l'acide carboni- ... plus prédominant. Après quel- ... celui-ci est le seul à se dégager. ... constans de cette première époque ... jusqu'on la fait au bain d'huile et qu'on ... [température] à 150°, c'est la sublimation ... [cristal]lines qui viennent se fixer au dôme de ... disparaissent avec le temps. C'est peut- ... Dahlström dont parle Berzélius dans son ... [Traité], et qu'il dit être composé de $C^4 H^4 O^4$; ... que ce serait de l'acide citrique, moins un ... [ea]u. Il est plus probable cependant que l'acide ... résulte de la modification qu'éprouve l'a- ... [citri]que par sa simple fusion à 150°.

[La] distillation, quand on opère sur 4 ou 500 gr., ... pendant plusieurs heures avec une rapidité vrai- [ment] étonnante; il n'y a ni tuméfaction, ni carbonisa- [tion]; seulement, la masse prend une teinte olivâtre. [Tant] que les vapeurs aqueuses se dégagent, le col de la [cor]nue et l'alonge sont excessivement chauds; et il faut avoir le plus grand soin de bien refroidir le récipient, si on ne veut s'exposer à perdre une partie du produit. Le thermomètre se maintient assez long-temps vers 160°, puis il s'élève peu à peu jusqu'à 175°, et arrivé à ce point, la distillation marche très rapidement. On commence à v... re à cette époque des gouttelettes huileuses qui d... colores et qui deviennent ensuite légère-

ment citrines; leur nombre va toujours croissant; à 195°, elles coulent en abondance, et elles ne sont plus accompagnées que d'une très petite quantité de produit aqueux. Vers 210°, il ne passe plus que cette matière huileuse qui, loin de se foncer en couleur, devient souvent presque incolore, et ce n'est qu'à 240° environ que ce produit prend une teinte ambrée, puis très jaune; et on remarque que, malgré cette température élevée de la cornue, tout le reste de l'appareil devient froid à cette époque. A mesure que ces divers phénomènes se manifestent, le résidu de la distillation acquiert de plus en plus de consistance et de coloration; sa température s'accroît sans cesse, et vers 270° il y a tuméfaction; des stries très déliées et incolores coulent le long du col de la cornue; mais si on poursuit l'opération plus loin, d'abondantes vapeurs fuligineuses se développent et une huile brune empyreumatique se condense. Enfin le dernier produit qu'on obtient est une substance jaune, d'une consistance molle et comme graisseuse, d'une couleur citrine.

Cette manière d'opérer m'apprit que parmi les gaz qui se dégagent pendant la distillation sèche de l'acide citrique, il n'y en avait point qui pussent être condensés, du moins à la température de 15 à 20° au dessous de zéro, à laquelle l'éprouvette qui terminait l'appareil et qui ne contenait rien, avait été constamment soumise. J'avais cru que la difficulté qu'on éprouvait à reproduire et à isoler le liquide spiritueux de Boullay, tenait à ce qu'étant d'une grande volatilité, il se trouvait entraîné par le courant rapide des gaz, et je m'étais imaginé qu'en les faisant passer dans des tubes étroits et bien re-

froidis, je parviendrais à condenser le fluide éthéré qu'ils devaient contenir. J'étais d'autant plus porté à en juger ainsi, que le gaz inflammable qui se dégage dans le commencement de la distillation porte avec lui, lorsqu'on ne l'a point fait passer au travers de la potasse, une odeur des plus suaves, d'éther acétique aromatisé. Contraint cependant de renoncer à cette idée, je fus obligé de rechercher cette liqueur spiritueuse dans les produits liquides de la distillation, et pour m'en faciliter les moyens, je changeai les dispositions de mon appareil. Je substituai à l'éprouvette et au tube à gaz un petit siphon dont la plus courte branche touchait par son extrémité le fond du récipient, tandis que l'autre venait plonger dans un flacon sec. Ce simple changement me permettait de fractionner autant que je le voulais les produits liquides de la distillation, parce que la continuelle et régulière émission des gaz obligeait ces produits à se déverser dans le flacon à mesure de leur condensation dans le récipient. Je pus faire ainsi cinq parts différentes. La densité de chacun de ces produits, rangés dans le même ordre où ils avaient été recueillis, se trouvèrent, l'eau étant prise pour 1000, ainsi qu'il suit :

N° 1	1055,5
2	1157,6
3	1163,2
4	1242,6
5	1300

Les trois premiers exhalaient une odeur fort agréable d'éther acétique ; leur acidité croissait avec leur densité ; leur s[illegible]ement acide, n'annonçait rien d'al-

coolique, et ils me parurent être une simple solution dans l'eau de l'acide pyrogéné. En effet, on en obtenait facilement en masse cristalline blanche par une évaporation ménagée de ce liquide. Le quatrième produit était entièrement formé de ce liquide oléagineux dont il a déjà été fait mention ; il a une saveur presque caustique, analogue à celle des huiles essentielles ; versé dans de l'eau, il en occupe le fond et s'y maintient long-temps ; on peut le diviser en gouttelettes par l'agitation ; mais il se réunit par le repos. Cependant il finit par se dissoudre complétement, et on obtient par simple évaporation de cette solution des cristaux d'acide pyrogéné.

Le cinquième produit est plus consistant et plus dense; sa couleur est jaune verdâtre, et il possède, en général, les mêmes propriétés que le précédent, mais à un degré plus exalté ; souvent même il se prend en masse cristalline ; et lorsque l'opération a été poussée trop loin, il contient de l'huile bitumineuse qui rend sa saveur et son odeur désagréables.

Lorsque la distillation a été arrêtée à temps, le résidu contenu dans la cornue offre une masse transparente un peu poisseuse, de couleur hyacinthe foncé, qui ressemble assez bien à l'aloës succotrin. C'est une sorte de bitume susceptible de donner, à une température plus élevée, une huile empyreumatique brune, qui, par une simple rectification avec de l'eau, se convertit en une espèce de naphte jaune très odorant. Si on pousse l'opération jusqu'à sa dernière extrémité, il ne reste plus qu'un charbon volumineux dans la cornue.

A en juger par les qualités les plus saillantes de ces divers produits, je ne voyais rien qui pût annoncer la

présence du liquide spiritueux cherché ; car les premiers me paraissaient être, comme je l'ai indiqué, une solution plus ou moins concentrée d'acide pyro-citrique dans l'eau. Je fixai donc de préférence mon attention sur le liquide oléagineux que M. Lassaigne nous a fait connaître le premier, mais qu'il avait obtenu mélangé d'une certaine quantité d'huile bitumineuse. Les caractères particuliers de ce composé me disposaient à le considérer comme une espèce d'éther ; idée qui s'accordait bien avec la production simultanée d'une liqueur alcoolique et d'un acide. Mais quelques essais suffirent pour me détourner de cette voie, et je reconnus à ce produit oléagineux plusieurs caractères fort remarquables que je décrirai avec soin lorsque je m'occuperai de l'étude particulière de ce corps.

Revenant à l'objet principal de mes recherches, c'est-à-dire à la production du liquide spiritueux annoncé par P. Boullay, il devenait bien évident, par tout ce qui précède, que ce produit, dont l'existence ne pouvait être révoquée en doute, devait nécessairement faire partie du liquide, soi-disant aqueux, qui se dégage au commencement de l'opération. Ne voulant cependant pas perdre l'acide pyro-citrique que contenait ce produit, je le soumis à une simple distillation au bain-marie ordinaire, et je recueillis dans le récipient, convenablement refroidi, un liquide tout-à-fait incolore, d'une odeur agréable d'éther acétique, d'une saveur amère, et qui me parut légèrement alcoolique et d'une acidité fort peu prononcée. J'ajoutai à ce liquide une petite quantité de chau[illegible]ée, assez seulement pour saturer l'acide libre [illegible]sai un petit appareil distillatoire,

dont le récipient était environné de glace, et j'introduisis dans la cornue du chlorure de calcium fondu et pulvérisé. Je versai ensuite peu à peu sur ce chlorure le liquide saturé; et pour éviter une trop prompte réaction, la cornue fut elle-même plongée dans l'eau froide. Lorsque le mélange fut convenablement fait, et que la macération eut été assez prolongée, l'eau qui environnait la cornue fut légèrement chauffée, et la distillation s'opéra immédiatement; le nouveau produit fut un liquide éthéré, inflammable, d'une saveur amère, d'une odeur d'éther acétique et aromatisé d'aubépine. Successivement rectifié sur de la potasse caustique et sur du chlorure de calcium, son point d'ébullition demeurait constant de 58 à 59°, et sa densité fut trouvée égale à 0,7975, température 13°, pression 0,75. La moyenne de trois analyses m'a donné,

Carbone..........	62,2
Hydrogène........	10,33
Oxigène..........	27,4

D'où la formule $C^6\, H^6\, O = \begin{cases} \text{carbone....} & 229{,}32 \\ \text{hydrogène..} & 37{,}43 \\ \text{oxigène....} & 100{,}00 \end{cases}$

336,75

ou

Carbone...........	62,5
Hydrogène.........	10,2
Oxigène...........	27,3
	100,00

Ainsi les propriétés, la composition, tout concorde

pour nous démontrer que ce liquide est identique avec ce qu'on appelle esprit pyro-acétique ou *acétone*.

Les chimistes qui se sont occupés des produits de la distillation de l'acide citrique ne nous ont rien dit sur la substance d'apparence oléagineuse qui en constitue une grande partie ; ils se sont bornés à indiquer qu'elle se dissolvait dans l'eau, et qu'on obtenait par évaporation de cette solution des cristaux d'acide pyro-citrique. Je crois cependant qu'elle offre un assez grand intérêt pour mériter une étude spéciale ; on en jugera par ce que je vais rapporter.

Comme il a plus de densité que les autres produits qui l'accompagnent, il est très facile de le séparer à l'aide d'une pipette. Sa couleur est citrine ou jaune verdâtre, suivant qu'on a poussé plus ou moins loin la distillation ; sa saveur est très acide, et il a la causticité des huiles essentielles ; son odeur est à peu près nulle pour les premières portions qu'on obtient ; mais ce qu'on recueille vers la fin de la distillation a une odeur de naphte, parce qu'il se forme à cette époque, comme je l'ai dit, une espèce de bitume qui, par la distillation, donne une huile empyreumatique fort odorante. Quand on abandonne ce produit oléagineux à lui-même dans un flacon bouché, il s'y dépose au bout de quelques jours des cristaux d'acide pyro-citrique ordinaire, souvent même on en peut obtenir ainsi plusieurs récoltes ; mais on finit toujours par conserver une assez grande masse de ce liquide qui, même avec le temps et par un abaissement de température, ne fournit plus aucune cristallisation. Si, au contraire, au lieu d'abandonner ce produit dans un vaisseau clos, on le laisse contact de l'air un temps suffisant, il se

convertit complétement en une seule masse sèche de cristaux, si toutefois il ne contient pas d'huile empyreumatique. Attribuant cette cristallisation plus abondante à une évaporation spontanée, j'exposai une portion de ce produit oléagineux brut, dans le vide, au dessus de l'acide sulfurique; mais après huit jours entiers, il ne s'était encore formé qu'une légère pellicule blanchâtre, et tout le reste de la masse avait conservé sa fluidité. L'acide sulfurique fut renouvelé et remplacé par de l'acide au *maximum* de concentration. Le vide fut poussé aussi loin que possible et bien maintenu pendant cinq à six jours; la masse se tuméfia, devint d'un blanc mat et offrit l'aspect d'un gâteau de fleurs d'oranger. Néanmoins, pour être plus certain d'une entière dessiccation, je laissai encore le produit plusieurs jours sous la cloche, et lorsque je l'enlevai, je ne fus pas peu surpris de voir que cette masse, solide en apparence, se réduisait immédiatement et par la moindre agitation en une bouillie très claire. Bien convaincu que le moyen employé était impuissant pour obtenir la concrétion de ce produit, j'eus recours à la chaleur; mais, pour éviter une trop forte réaction, je versai cette bouillie dans une petite cornue tubulée à laquelle fut adapté un récipient. La cornue fut plongée dans un bain-marie à l'eau, et l'ébullition soutenue pendant tout une journée. Une portion notable d'un liquide acide incolore était passée dans le récipient; et ce qui me parut surprenant, c'est que ce résidu contenu dans la cornue, loin d'être plus desséché qu'auparavant, ne présentait plus que quelques cristaux aiguillés, détachés et entièrement recouverts d'un liquide brun, celui-ci paraissait jouir d'une assez grande fluidité. Curieux de voir où conduirait

cette réaction soutenue, mais modérée, de la chaleur, je chauffai de nouveau et toujours dans les mêmes conditions, seulement je changeai de récipient. A cette reprise, le nouveau produit distillé, qui d'abord avait été liquide, se prit au bout de quelque temps en une seule masse cristalline d'un beau blanc; et les cristaux de la veille, qui s'étaient formés dans la cornue, se maintinrent même à chaud. Ils furent séparés de la portion surnageante, et celle-ci fut encore un peu chauffée au bain-marie; mais il ne passa rien à la distillation, et il ne se déposa plus de nouveaux cristaux dans le résidu liquide de la cornue. Force fut donc de reconnaître que la substance oléagineuse, telle qu'on l'obtient par la distillation sèche de l'acide citrique, contient au moins deux produits bien distincts, ou peut-être le même dans deux états différens, puisque l'un est volatil à 100°, cristallisable sans aucune addition, d'une acidité franche et agréable, immédiatement soluble dans l'eau; tandis que l'autre est fixe à cette même température, très fluide, peu ou point cristallisable à la température ordinaire, mais se prenant en masse lamellaire un peu au dessous de zéro, et se liquéfiant de nouveau à quelques degrés au dessus; d'une saveur caustique, résistant long-temps à l'action de l'eau, et offrant plusieurs des caractères des huiles essentielles.

Ce qui me parut le plus probable, dans la supposition où ce serait le même corps sous deux états différens, ce fut que l'un des deux, celui d'apparence huileuse, était anhydre, et que l'autre contenait assez d'eau pour cristalliser. Désireux d'en faire une première vérification, je mis de nouveau ce produit oléagineux dans le vi[illegible] dessus de l'acide sulfurique; puis j'en pesai

exactement deux portions, dont l'une fut immédiatement placée dans de l'air sec; l'autre dans de l'air humide. Celle-ci, après vingt-quatre heures, avait très sensiblement augmenté de poids, et la cristallisation s'y était opérée; l'autre, au contraire, avait subi une très légère diminution, et n'avait rien perdu de sa fluidité. En prolongeant davantage le séjour dans l'air sec et dans l'air humide, les cristaux qui s'étaient d'abord formés sous l'influence de l'humidité furent redissous; le poids continua à augmenter, et j'ai été obligé d'avoir recours à l'évaporation pour reproduire de nouveau les cristaux qui se sont ensuite bien maintenus dans l'air ordinaire. Quant à la portion restée dans l'air sec, le produit s'est toujours conservé dans l'état primitif.

Toujours dirigé par la même prévision, je fis une autre expérience dont les résultats furent assez nets pour être indiqués. Un poids déterminé ($21^{gr},790$) de ce produit oléagineux fut dissous dans un volume d'eau à peu près égal au sien. Cette solution fut ensuite placée au dessus d'une grande capsule contenant de l'acide sulfurique et le tout fut recouvert d'une cloche. L'évaporation fut lente et la cristallisation régulière. Lorsqu'elle parut complète, on fit dessécher la masse dans le vide, et après un très long séjour, on trouva à la dernière pesée une augmentation de $2^{gr},89$; ce qui correspond à 13,21 p. o\o. Or, c'est, à une très petite fraction près, la proportion d'eau que M. Baup admet dans l'acide citricique cristallisé, qu'il affirme d'ailleurs être la même pour l'acide pyro-citrique qui lui est isomérique.

D'après tous ces faits, on pourrait regarder la vraie nature de ce singulier produit comme suffisamment éta-

blie. Cependant une analyse rigoureuse était nécessaire pour entraîner toute conviction à cet égard, et je vais en présenter les résultats. Mais je dois dire auparavant que, comme cette analyse ne peut s'effectuer que sur des quantités minimes, il devenait indispensable d'obtenir ce liquide parfaitement débarrassé de toute substance étrangère. Nous avons vu comment on pouvait le priver d'eau; mais il contient presque toujours en outre une quantité plus ou moins considérable d'huile bitumineuse, suivant qu'il aura été recueilli à une époque plus ou moins avancée de l'évaporation. Une portion de cette espèce de naphte se volatilise à la chaleur du bain-marie à l'aide de l'eau contenue; mais la majeure partie reste, et je ne connais pas de meilleur moyen d'en obtenir l'élimination que d'avoir recours à une simple distillation à feu nu, en ayant soin toutefois de ne pas la pousser trop loin, parce que, sur la fin, il y a altération d'une portion du produit et formation d'une nouvelle quantité de bitume. Arrivé à ce degré d'épuration, ce produit paraît homogène, car son point d'ébullition se maintient long-temps à la température de 150°. Il est légèrement citrin; sa saveur est très caustique; il agit à peine sur le papier de tournesol bien sec; mais en l'humectant il rougit très fortement.

L'analyse élémentaire de ce corps offre quelques difficultés en raison de sa volatilité et de la facilité qu'il a d'attirer promptement l'humidité. On ne peut cependant pas se servir de l'ampoule, parce que ce produit n'est pas assez diffusible, et comme il s'altère par la chaleur, il rest[illegible] toujours un peu de charbon dans l'ampoule. Pou[illegible] t que possible à ces divers inconvéniens,

j'ai fortement calciné, comme d'habitude, l'oxide de cuivre avant de l'employer ; et étant encore très chaud, j'en ai enfermé une portion dans un flacon à l'émeri bien échauffé et très sec. Aussitôt après refroidissement, j'en ai tiré une certaine quantité que j'ai arrosée avec le produit à analyser ; le poids a été pris de nouveau et avec la plus grande précision ; ce mélange a été immédiatement introduit dans le tube de verre vert qu'on a achevé de remplir avec de l'oxide encore chaud. Puis on a procédé avec les précautions d'usage. J'ai obtenu ainsi pour résultat moyen de trois analyses,

Carbone..........	53,17
Hydrogène........	3,69
Oxigène..........	43,14
	100,00

M. Baup a déduit de l'analyse du citricate d'argent la composition suivante de l'acide anhydre :

Carbone.........	53,572
Hydrogène.......	3,571
Oxigène.........	43,857

Nombres tres rapprochés de ceux que je viens d'indiquer et d'où il tire la formule C^{10} H^4 O^3, qui est aussi celle de l'acide pyrocitrique ordinaire qui lui est isomérique.

Voilà donc un nouvel exemple, et ils sont encore assez rares, d'un acide organique qui se déshydrate complétement par la seule action de la chaleur; et, ce qui paraîtra sans doute plus remarquable, c'est la singulière métamorphose que subit cet acide dans sa constitution

blie. Cependant une analy[illegible]
saire pour entraîner [illegible] ainsi, on voit des
je vais en présen[illegible] se transformer par
ravant que, co[illegible] oléagineux qui bout à 150°,
sur des qua[illegible] essentielles dont il possède
d'obtenir [illegible] extérieurs; et réciproquement,
substance [illegible] d'apparence huileuse, en absorbant de
le prive [illegible] se concréter de nouveau, et fournir des
outre [illegible] à leur tour, passeraient à l'état d'huile en
bitu[illegible] aux mêmes influences. Toutefois, on
qu[illegible] certain que, dans ces alternatives de chaleur et
ti[illegible] d'humidité, une portion de ces produits sera profondé-
ment altérée; car ces réactions sont bien rarement aussi [illegible] et aussi tranchées qu'on veut bien se l'imaginer, et ce n'est jamais impunément qu'on soumet les matières organiques à une longue influence de la chaleur et de l'humidité, quelque modérée qu'elle puisse être. Ces agens exercent toujours une action destructive plus ou moins énergique qu'on finit par apercevoir avec le temps. Tel corps organique, par exemple, qu'on jugerait inaltérable à une température donnée, finirait très certainement par subir une modification prononcée en persistant davantage, et il y a une foule de réactions de ce genre qui ne sont que la conséquence du temps. Pour ne point interrompre la suite des idées que je voulais présenter sur l'acide pyrocitrique anhydre, je n'ai fait qu'une simple mention des cristaux qui se forment dans la cornue pendant la dessication au bain-marie, et je dois dire maintenant que ces cristaux qui, d'abord sont très déliés, comme l'acide succinique, sont susceptibles er[illegible] dissoudre dans l'eau de prendre une forme tr[illegible]t alors ils présentent tous les caractères

de l'acide qui a été décrit par M. Baup sous le nom d'acide citricique.

Les faits que je viens de rapporter me conduisent à revenir sur les dernières observations que j'ai eu l'honneur de présenter à l'Académie relativement à l'acide gallique. J'ai, à cette occasion, émis quelques doutes sur la généralité de la loi établie par M. Pelouze pour les acides pyrogénés, et j'ai dit qu'il ne me paraissait pas qu'elle dût être spéciale aux acides. J'ignorais à cette époque que M. Fremy en eût déjà fourni une preuve en faisant voir qu'un mélange de chaux avec du sucre, ou de la gomme, ou de l'amidon, soumis à l'action d'une chaleur modérée, fournissait divers produits sous la même condition d'un dégagement d'eau et d'acide carbonique.

Depuis, j'ai vu, dans le dernier Annuaire des sciences chimiques publié à Stockholm par Berzelius, et qui a paru tout récemment en France; j'ai vu, dis-je, que cet illustre savant ne regardait cette loi comme suffisamment justifiée qu'autant qu'on opérait à de basses températures; mais que, du moment où la chaleur devenait plus élevée, la réaction était tout autre, et qu'une seconde décomposition d'une autre nature commençait, marchait simultanément et indépendamment de la première. Je crois pouvoir aller plus loin et affirmer que dans beaucoup de cas il se forme d'autres produits que de l'eau et de l'acide carbonique, lorsqu'on soumet les acides organiques à l'action d'une chaleur modérée. C'est ainsi que j'ai démontré qu'en chauffant l'acide gallique, même au dessous du degré nécessaire à la production de l'acide pyro-gallique, il y a formation d'une matière

physique par cette seule modification. Ainsi, on voit des cristaux bien nets, bien transparens se transformer par la dessiccation en un fluide oléagineux qui bout à 150°, se volatilise comme les huiles essentielles dont il possède plusieurs des caractères extérieurs; et réciproquement, cette matière, d'apparence huileuse, en absorbant de l'humidité peut se concréter de nouveau, et fournir des cristaux qui, à leur tour, passeraient à l'état d'huile en les soumettant aux mêmes influences. Toutefois, on peut être certain que, dans ces alternatives de chaleur et d'humidité, une portion de ces produits sera profondément altérée; car ces réactions sont bien rarement aussi nettes et aussi tranchées qu'on veut bien se l'imaginer, et ce n'est jamais impunément qu'on soumet les matières organiques à une longue influence de la chaleur et de l'humidité, quelque modérée qu'elle puisse être. Ces agens exercent toujours une action destructive plus ou moins énergique qu'on finit par apercevoir avec le temps. Tel corps organique, par exemple, qu'on jugerait inaltérable à une température donnée, finirait très certainement par subir une modification prononcée en persistant davantage, et il y a une foule de réactions de ce genre qui ne sont que la conséquence du temps. Pour ne point interrompre la suite des idées que je voulais présenter sur l'acide pyrocitrique anhydre, je n'ai fait qu'une simple mention des cristaux qui se forment dans la cornue pendant la dessication au bain-marie, et je dois dire maintenant que ces cristaux qui, d'abord sont très déliés, comme l'acide succinique, sont susceptibles e [illegible]issoudre dans l'eau de prendre une forme t[illegible]t alors ils présentent tous les caractères

physique par cette seule modification. Ainsi, on voit des cristaux bien nets, bien transparens se transformer par la dessiccation en un fluide oléagineux qui bout à 150°, se volatilise comme les huiles essentielles dont il possède plusieurs des caractères extérieurs; et réciproquement, cette matière, d'apparence huileuse, en absorbant de l'humidité peut se concréter de nouveau, et fournir des cristaux qui, à leur tour, passeraient à l'état d'huile en les soumettant aux mêmes influences. Toutefois, on peut être certain que, dans ces alternatives de chaleur et d'humidité, une portion de ces produits sera profondément altérée; car ces réactions sont bien rarement aussi nettes et aussi tranchées qu'on veut bien se l'imaginer, et ce n'est jamais impunément qu'on soumet les matières organiques à une longue influence de la chaleur et de l'humidité, quelque modérée qu'elle puisse être. Ces agens exercent toujours une action destructive plus ou moins énergique qu'on finit par apercevoir avec le temps. Tel corps organique, par exemple, qu'on jugerait inaltérable à une température donnée, finirait très certainement par subir une modification prononcée en persistant davantage, et il y a une foule de réactions de ce genre qui ne sont que la conséquence du temps. Pour ne point interrompre la suite des idées que je voulais présenter sur l'acide pyrocitrique anhydre, je n'ai fait qu'une simple mention des cristaux qui se forment dans la cornue pendant la dessication au bain-marie, et je dois dire maintenant que ces cristaux qui, d'abord sont très comme l'acide succinique, sont susceptibles en oudre dans l'eau de prendre une forme trè lors ils présentent tous les caractères

tannante, et que cette même formation se continue sous la même influence qui donne naissance à l'acide pyrogallique. C'est encore ainsi que je prouve aujourd'hui qu'en distillant de l'acide citrique pour obtenir ses acides pyrogénés, l'eau et l'acide carbonique ne sont pas les seuls produits à se former; mais qu'il y a aussi nécessairement production de gaz oxide de carbone et d'acétone, et que loin de pouvoir considérer ces autres produits comme la conséquence d'une décomposition plus avancée, on est obligé de reconnaître, lorsqu'on veut bien se donner la peine de répéter les expériences, qu'ils sont les premiers à se développer. Resterait à savoir, il est vrai, si ce gaz oxide de carbone et cet acétone ne dériveraient pas d'un corps particulier uni à l'acide citrique ordinaire et qui se décomposerait avant lui. On serait presque tenté de le croire quand on voit avec quelle facilité se développe cet oxide de carbone sous l'influence non plus de la chaleur, mais de l'acide sulfurique. Il suffit en effet de mélanger quatre parties d'acide sulfurique et une d'acide citrique sec et pulvérisé pour que cette réaction ait lieu presque indépendamment du secours de la chaleur, quand on opère dans la belle saison, et qui, dans tous les cas, peut être déterminée d'une manière régulière et continue pendant un temps très long, en soutenant la température du mélange de 30 à 40°. Cette réaction et ses conséquences m'ont paru assez importantes pour mériter d'en faire l'objet d'une notice spéciale que j'aurai l'honneur de communiquer plus tard à l'Académie.

Sur l'Acide Sulfonaphtalique;

PAR V. REGNAULT,
Aspirant ingénieur des Mines.

M. Faraday a fait connaître, dans les Transactions philosophiques de 1826, deux acides résultant de l'action de l'acide sulfurique sur la naphtaline. Ces acides s'obtiennent en chauffant ensemble de l'acide sulfurique concentré ordinaire et de la naphtaline; le mélange fondu prend une belle couleur rouge très intense. En reprenant par l'eau, on sépare une certaine quantité de naphtaline, si celle-ci a été mise en excès, et l'on obtient une liqueur un peu brune qui renferme de l'acide sulfurique libre et les deux nouveaux acides de M. Faraday. En saturant par la baryte, on sépare le sulfonaphtalate de baryte le plus soluble, le sel le moins soluble reste pour la majeure partie mélangé avec le sulfate de baryte : on peut le séparer par l'eau bouillante employée en grand excès; car ce sel est très peu soluble.

M. Faraday a analysé ces deux acides en combinaison avec la baryte; le sulfonaphtalate le plus soluble lui a donné

Baryte	27,57
Acide sulfurique ...	30,17
Carbone..........	41,90
Hydrogène........	2,87
	102,51

et de cette analyse il a conclu que l'acide sulfonaphtalique résulte de la combinaison de 2 atomes d'acide sulfurique

avec 1 atome de naphtaline, ce qui donnerait, pour la composition du sulfonaphtalate de baryte,

1 at.	baryte.	956,9	26,67
2	acide sulfurique. . .	1002,3	27,94
20	carbone.	1528,7	42,61
16	hydrogène.	99,8	2,78
		3587,7	100,00

Le sel le moins soluble aurait, suivant M. Faraday, la même composition que le premier; l'analyse lui a donné

Baryte	28,03
Acide sulfurique. . .	29,13
Carbone.	42,40
Hydrogène.	2,66
	102,22

Plus tard, MM. Liebig et Wœhler ont repris l'étude de l'acide sulfonaphtalique, mais ils l'ont préparé en traitant la naphtaline par l'acide sulfurique anhydre; ils ont trouvé que dans cette circonstance il ne se formait qu'un seul des acides trouvés par M. Faraday, savoir, celui qui donne le sulfonaphtalate de baryte le plus soluble, qui brûle avec flamme : l'analyse leur a donné

Baryte	26,58
Acide sulfurique. . .	27,84
Carbone.	43,40
Hydrogène.	2,86
	100,68

et ils [illegible] la même composition que M. Faraday.

Ce[illegible] ignent cependant notablement des *nom*[illegible] a théorie; et la composition trouvée

par M. Mitscherlich, pour l'acide benzosulfurique, portait à penser que l'acide sulfonaphtalique pourrait bien présenter une composition analogue.

Occupé depuis quelque temps à étudier l'action de l'acide sulfurique sur le gaz oléfiant et sur quelques autres hydrogènes carbonés, je résolus de reprendre l'étude des sulfonaphtalates. Je vais exposer les résultats auxquels ces recherches m'ont conduit.

J'ai étudié à part l'action qu'exerce sur la naphtaline l'acide sulfurique à 1 atome d'eau et l'acide sulfurique anhydre.

Naphtaline et acide sulfurique concentré.

De la naphtaline parfaitement pure a été mélangée avec environ deux fois son poids d'acide sulfurique ordinaire, et l'on a laissé digérer, pendant plusieurs heures, ce mélange à une température de 70 à 80°. On a obtenu une coloration rouge extrêmement intense; en reprenant par l'eau, il y a eu une petite élévation de température, et tout s'est dissous sans qu'il se séparât de naphtaline non attaquée. La liqueur a été saturée par du carbonate de baryte, on a étendu d'eau bouillante et filtré à chaud; la liqueur a abandonné, par le refroidissement, un dépôt abondant d'un sel blanc en petites houpes cristallines. Les liqueurs refroidies ont abandonné, après concentration, une nouvelle quantité de sel. Le dépôt non dissous et renferm[illegible] le sulfate de baryte a été repris par l'eau bouill[illegible] encore dissous une petite quantité de sel, mais [illegible] uvé identique avec [illegible]

[illegible] el moins soluble [illegible]

[illegible] alate a été rediss[illegible]

[illegible] e seconde cris[illegible]

Le sulfonaphtalate de baryte cristallisé par le refroidissement d'une dissolution saturée à chaud, se présente sous la forme de petites houpes cristallines ou de choux-fleurs, mais par l'évaporation spontanée d'une dissolution froide, il cristallise en paillettes irrégulières qui se groupent en forme de crêtes à peu près semblables à celles que présente ordinairement la préhnite.

Le sulfonaphtalate de baryte, desséché dans l'air sec, a été exposé ensuite à une température de 160°.

1,205	ont perdu	0,046	d'eau ;	pour cent,	3,81
1,172	»	0,037	»	»	3,16

I. 0,440 sulfonaphtalate de baryte desséché à 180° ont donné 0,185 sulfate de baryte.

II. 0,493 ont donné 0,205 »

III. 0,456 ont donné 0,190 »

I. 0,4627 ont donné 0,111 d'eau et 0,733 d'acide carbonique.

II. 0,524 ont donné 0,123 d'eau et 0,828 d'acide carbonique.

La détermination du soufre, dans les sulfonaphtalates, présente des difficultés : car ces sels détonent violemment avec le nitre, même quand celui-ci est mélangé avec une grande proportion de carbonate de soude, et l'acide nitrique ne les oxide que très incomplétement même par une ébullition prolongée. On y parvient cependant en mélangeant le sel avec 30 à 40 fois son poids d'un mélange à parties égales de nitre et de carbonate de soude, et chauffant par très petites portions dans un creuset de platine ... grand et recouvert de son couvercle. A chaque ... petite explosion, mais qui n'entraîne pas de ... ère convenablement. Seulement,

le sulfate de baryte, que l'on obtient alors, est très difficile à laver.

0,510 ont donné 0,435 sulfate de baryte.

On déduit de là :

	I.	II.	III.
Baryte......	27,59	27,29	27,37
Soufre......	11,76	»	»
Oxigène.....	14,19	»	»
Carbone	43,80	43,69	»
Hydrogène ..	2,66	2,61	»
	100,00		

Ces analyses s'accordent parfaitement avec la formule $Ba\,O + S^2\,O^5 + C^{20}\,H^{14}$. En effet, cette formule donne

1 at.	baryte.....	956,9	27,53	
2	soufre.....	402,3	11,58	
5	oxigène....	500,0	14,40	
20	carbone....	1528,7	43,98	
14	hydrogène..	87,4	2,51	
		3475,3	100,00	96,85
1 at.	d'eau...	112,4		3,15
	Sel cristallisé.	3587,7		100,0

0,406 du sel de baryte cristallisé, desséché seulement dans le vide ont donné 0,117 d'eau et 0,618 d'acide carbonique, d'où

Hydrogène..........	3,20
Carbone............	42,09

ce qui conduit encore à la formule $S^2\,O^5.\,C^{20}\,H^{14}.\,Ba\,O + H^2\,O$, pour le sulfonaphtalate de baryte cristallisé.

Le sulfonaphtalate de baryte desséché attire très promp-

tement l'humidité de l'air ; cette circonstance exige que l'on prenne les plus grandes précautions dans l'analyse.

Ainsi l'acide sulfurique ordinaire, en agissant sur la naphtaline, donne lieu à une réaction semblable à celle que produit l'acide sulfurique anhydre sur la benzone; la naphtaline abandonne dans cette circonstance 2 atomes d'hydrogène qui se combinent avec 1 atome d'oxigène de l'acide sulfurique pour former de l'eau, et la naphtaline ainsi modifiée se combine avec l'acide hyposulfurique pour former l'acide sulfonaphtalique.

Il était curieux de déterminer par l'expérience à quel point d'hydratation s'arrêterait l'action de l'acide sulfurique sur la naphtaline. J'ai traité un excès de naphtaline par de l'acide sulfurique à 1 atome d'eau (obtenu en concentrant l'acide du commerce par l'ébullition) et j'ai laissé digérer pendant douze heures à une température voisine de 100°. La matière ayant alors été reprise par l'eau, il s'est séparé une quantité considérable de naphtaline non attaquée. Une partie de la dissolution a été saturée avec une quantité pesée de carbonate de baryte.

Carbonate de baryte ajouté.........	3,076
Sulfate formé et carbonate en excès..	2,246
Sulfate seul.....................	0,880
Carbonate en excès....	1,366

Or	1,710 carbonate = baryte..............	1,326
	0,880 sulfate = ...	0,577
Reste baryte dissoute par l'acide sulfonaphtaliq.		0,749

D'ap[illegible]la, la baryte dissoute par l'acide sulfonaphtaliqu[illegible]é qui neutralise l'acide sulfurique à peu p[illegible]e seconde expérience a donné sen-

siblement les mêmes résultats. L'acide sulfurique qui entre dans l'acide sulfonaphtalique serait donc à celui qui reste libre : : 10 : 4 ; l'acide libre renfermerait, d'après cela, 4 3/4 atomes d'eau, ou sensiblement 5 atomes. Je me suis assuré, du reste, que l'acide sulfurique à 2 at. d'eau produisait encore une quantité considérable d'acide sulfonaphtalique, et l'acide à 3 atomes d'eau, chauffé avec la naphtaline, se colore encore d'une manière assez intense.

Le sulfonaphtalate de baryte est peu soluble à froid dans l'eau.

100 parties d'eau à	15°	dissolvent	1,13	de ce sel.
100	»	100°	»	4,76	»

Ainsi, la majeure partie du sel se dépose par le refroidissement d'une dissolution saturée à chaud.

Soumis à l'action de la chaleur, le sulfonaphtalate de baryte, de même que les autres sulfonaphtalates, se décompose et dégage une quantité considérable de naphtaline, un gaz inflammable, de l'acide sulfureux, et il reste un résidu noirâtre de sulfate de baryte et de sulfure. Mais cette décomposition se fait à une température trop élevée pour que l'on puisse espérer de trouver une réaction simple. Les sulfonaphtalates chauffés avec une dissolution de potasse caustique n'abandonnent pas de naphtaline, la décomposition ne commence que quand on évapore à sec et que l'on chauffe le résidu. A l'air, les sulfonaphtalates brûlent avec une flamme très fuligineuse, en déposant beaucoup de suie.

Les autres sulfonaphtalates s'obtiennent facilement en saturant l'acide sulfonaphtalique par les carbonates.

Le *sulfonaphtalate de plomb* cristallise encore moins

régulièrement que celui de baryte. Soumis à l'action de la chaleur, ce sel se décompose en poussant des ramifications dans tous les sens et augmentant beaucoup de volume.

0,675 desséchés à 180° ont donné 0,328 sulfate de plomb.

1,435 fondus avec un mélange de nitre et de carbonate de soude ont donné 1,062 sulfate de baryte.

0,5085 ont donné 0,110 d'eau et 0,708 d'acide carbonique.

On déduit de là :

			Calculé.	Trouvé.
1 at.	oxide de plomb...	1394,5	35,64	35,75
2	soufre..........	402,3	10,28	10,21
5	oxigène.........	500,0	12,78	13,14
20	carbone.........	1528,7	39,07	38,50
14	hydrogène.......	87,4	2,23	2,40
		3912,9	100,00	100,00

L'acide sulfonaphtalique peut former avec l'oxide de plomb plusieurs sous-sels : on les obtient en faisant bouillir une dissolution de sulfonaphtalate neutre avec de l'oxide de plomb. Après quelque temps d'ébullition, si on laisse refroidir la dissolution étendue, il se forme des flocons cristallins d'un sel basique, qui m'a donné à l'analyse la composition suivante :

0,853 ont donné 0,624 sulfate de plomb ; d'où

		Calculé.	Trouvé.
1 at. acide sulfonaphtalique	2518,4	47,45	46,19
2 at. oxide de plomb......	2789,0	52,55	53,81
	5307,4	100,00	100,00

Si l faire bouillir la dissolution de ce

sulfonaphtalate de plomb bibasique avec du massicot en poudre fine, il se forme bientôt un dépôt blanc très abondant d'un sel plus basique encore, et la liqueur ne renferme presque plus rien en dissolution. Ce nouveau sous-sel peut être facilement séparé du massicot en excès par décantation.

0,988 de ce sel ont donné 0,945 sulfate de plomb, d'où

		Calculé.	Trouvé.
1 at. acide sulfonaphtalique	2518,4	31,10	29,64
4 at. oxide de plomb......	5578,0	68,90	70,36
	8096,4	100,00	100,00

La quantité d'oxide trouvée par l'expérience est un peu forte, cela tient à ce que le sous-sel renfermait encore en mélange quelques particules de minium que l'on distinguait très clairement à la loupe.

Le *sulfonaphtalate de cuivre* cristallise en paillettes à peine verdâtres, il renferme de l'eau de cristallisation, mais il en perd déjà une partie à l'air sec.

Le *sulfonaphtalate d'argent* est plus soluble que les sels précédens. 100 parties d'eau à 20° en dissolvent environ 10,3. Par l'évaporation lente, le sel se dépose en paillettes micacées.

0,530 sulfonaphtalate d'argent, desséché à 180°, ont donné 0,236 chlorure d'argent, d'où oxide d'argent 36,03. D'après le calcul, on aurait dû trouver 36,56.

M. Faraday a remarqué qu'en faisant bouillir pendant long-temps une dissolution de sulfonaphtalate d'argent, il se formait un dépôt métallique noirâtre et que la liqueur laissait ensuite déposer par le refroidissement une matière jaunâtre particulière. J'ai maintenu en ébullition pendant plusieurs heures la dissolution de sulfonaphta-

late d'argent, sans pouvoir obtenir de traces de décomposition.

Le *sulfonaphtalate de potasse* s'obtient facilement par double décomposition, il cristallise en petites paillettes blanches très brillantes.

2,432 de ce sel desséché dans le vide ont perdu à 200°
0,092 d'eau.

0,575	ont donné	0,203	sulfate de potasse,
0,604	»	0,580	sulfate de baryte,
0,485	»	0,133	d'eau et 0,859 d'acide carboniq.

On déduit de là :

			Calculé.	Trouvé.
1 at.	potasse........	589,9	18,98	19,09
2	soufre........	402,3	12,94	13,24
5	oxigène......	500,0	16,09	15,65
20	carbone......	1528,7	49,18	48,98
14	hydrogène....	87,4	2,81	3,04
		3108,8	100,00	100,00
1 at.	eau.......	112,4	3,61	3,93

L'acide sulfonaphtalique libre s'obtient en décomposant le sulfonaphtalate de plomb par l'hydrogène sulfuré. C'est un acide extrêmement soluble dans l'eau et dans l'alcool, fort peu soluble dans l'éther. Par l'évaporation d'une dissolution aqueuse ou alcoolique, cet acide se prend en une masse cristalline irrégulière, déliquescente à l'air, quand l'hygromètre marque plus de 80°. Sa saveur est fortement acide, astringente et métallique. Soumis à l'action de la chaleur, il fond d'abord entre 85 et 90°, vers 120° il noircit et l'on commence à sentir une odeur de n [illegible]. Chauffé plus fortement, il se boursouffle beau [illegible] n charbon très brillant et volumineux.

J'ai analysé l'acide sulfonaphtalique desséché dans le vide.

I. 0,302 ont donné 0,125 d'eau et 0,590 d'acide carbonique.

II. 0,336 ont donné 0,145 d'eau et 0,649 d'acide carbonique.

D'où :

	I.	II.
Hydrogène......	4,59	4,79
Carbone........	54,02	53,40

Ces nombres conduisent à la composition théorique suivante :

20 at.	hydrogène.......	124,8	4,37
20	carbone.........	1528,7	53,53
2	soufre..........	402,3	
8	oxigène.........	800,0	
		2855,8	

Ainsi l'acide sulfonaphtalique desséché dans le vide retiendrait 3 atomes d'eau ; quand on le chauffe, il abandonne une certaine quantité d'eau, mais il commence à noircir avant que les 3 atomes ne soient partis. Il est douteux, d'après cela, que l'on puisse obtenir cet acide anhydre.

Naphtaline et acide sulfurique anhydre.

L'acide sulfurique anhydre exerce sur la naphtaline une action beaucoup plus complexe que l'acide hydraté. En faisant arriver de l'acide sulfurique anhydre sur de la naphtaline, il y a combinaison avec une grande élévation de température, et l'on est obligé de refroidir avec soin le vase dans lequel se fait l'opération, sans quoi la ma-

tière serait charbonnée. En reprenant par l'eau, on sépare la naphtaline et une matière insoluble particulière. La dissolution est légèrement colorée en brun, on la sature par du carbonate de baryte, et l'on reprend par l'eau bouillante ; on sépare ainsi du sulfate de baryte. La liqueur filtrée abandonne par le refroidissement des flocons d'un sel cristallin blanc qui a été reconnu pour le sulfonaphtalate ordinaire. Les eaux-mères évaporées ont laissé déposer un sel de baryte se distinguant du premier par une plus grande solubilité. Ce sel forme des croûtes amorphes contre les parois de la capsule, et l'on ne retrouve aucune trace de cristallisation. On peut le purifier en le dissolvant dans une petite quantité d'eau bouillante qui laisse la plus grande partie du sulfonaphtalate ordinaire, évaporant de nouveau et reprenant par de l'esprit de bois un peu étendu qui dissout assez bien le nouveau sel. J'ai fait plusieurs analyses de ce sel; mais je ne puis pas encore donner sa composition avec certitude. Je me propose de revenir sur cet objet dans une prochaine note, ainsi que sur la matière insoluble qui se produit dans les mêmes circonstances.

De l'action de l'Acide Sulfurique anhydre sur l'Hydrogène bicarboné, et d'une nouvelle isomérie de l'Acide Sulfovinique;

PAR V. REGNAULT,
Aspirant ingénieur des Mines.

Si l'on fait arriver ensemble, dans un tube en U, de l'[illegible]carboné et de l'acide sulfurique anhydre, il [illegible] avec une grande élévation de tempé-

rature et formation d'une matière cristalline blanche qui s'applique en couche rayonnée contre les parois du tube. Pour avoir une réaction très nette, il faut opérer avec de l'hydrogène bicarboné bien pur, et l'on sait que ce gaz, préparé avec un mélange d'acide sulfurique et d'alcool, entraîne une énorme quantité de vapeur d'éther et d'alcool dont il est important de le débarrasser. Pour cela, je fais traverser au gaz d'abord une dissolution de potasse pour enlever l'acide carbonique, ensuite deux flacons de Woulf, remplis à moitié d'acide sulfurique concentré, et enfin un appareil à boules également rempli d'acide sulfurique. Le premier flacon d'acide se colore fortement pendant l'opération, le second ne commence à prendre une légère teinte jaunâtre que vers la fin. Le gaz oléfiant ainsi purifié et desséché arrivait dans un long tube en U, dans lequel on dégageait en même temps de l'acide sulfurique anhydre par l'ébullition de l'acide de Nordhausen.

La matière solide qui se forme dans cette circonstance fond à une température d'environ 80°, et par le refroidissement elle se prend de nouveau en masse cristalline. Cette matière se dissout facilement dans l'eau et produit une liqueur fortement acide. En saturant par le carbonate de baryte, on sépare un sel soluble très abondant que l'on peut évaporer sans qu'il se décompose. Ce sel cristallise en petites paillettes indéterminées, à demi transparentes ; il ne perd rien de son poids dans le vide sec ni à une température de 150°. Soumis à l'action de la chaleur, il ne commence à se décomposer qu'à une température supérieure à 300°; il se boursouffle excessivement, ce qui rend la détermination de la partie fixe très incertaine ; mais on empêche complétement le boursouffle-

ment en arrosant préalablement la substance avec quelques gouttes d'acide sulfurique concentré.

I. 0,695 de ce sel ont donné 0,419 sulfate de baryte.
II. 0,683 » 0,412 »

0,850 de ce sel fondu avec un mélange de nitre et de carbonate de soude ont donné 1,004 sulfate de baryte.

I. 1,184 ont donné 0,276 d'eau et 0,530 d'ac. carboniq.
II. 1,293 » 0,310 » 0,578 »

On déduit de là :

	I.	II.
Hydrogène........	2,59	2,66
Carbone..........	12,38	12,36
Oxigène..........	4,87	4,84
Baryte............	39,56	39,58
Acide sulfurique ...	40,60	40,60
	100,00	100,00

Ce qui conduit à la formule

10 at.	hydrogène......	62,4	2,572
4	carbone.......	305,7	12,596
1	oxigène........	100,0	4,119
1	baryte.........	956,9	39,421
2	acide sulfurique.	1002,3	41,292
		2427,3	100,000

c'est-à-dire à la composition des sulfovinates secs; mais comme le sel en question ne renferme pas d'eau de cristallisation et qu'il supporte une haute température sans se décomposer, ce ne peut être que l'iséthionate de baryte. Les caractères de ce sel s'accordent d'ailleurs parfaitement avec ceux que MM. Magnus et Liebig ont assignés à l' [illegible] ıte de baryte.

[illegible] restât aucun doute sur l'identité de ces

sels, j'ai analysé les sels de cuivre et de potasse dont les iséthionates ont été examinés par M. Liebig.

Le sel de cuivre est d'un vert très pâle, il cristallise en prismes droits à base rhomboidale, avec biseau reposant sur les angles aigus.

1,690 ont perdu à 140°, 0,182 d'eau ; pour cent, 10,76.

0,981 du sel sec ont donné 0,293 d'eau et 0,549 d'acide carbonique.

D'où hydrogène 3,32
carbone 15,47

La formule $S^2\ O^6 + C^4\ H^{10}\ O + Cu\ O$ donne

Hydrogène..... 3,17
Carbone....... 15,54

et en admettant 2 atomes d'eau dans le sel cristallisé, il devrait abandonner 10, 26 pour 100.

Le sel de potasse cristallise en paillettes très brillantes ressemblant à celles du chlorate de potasse ou bien en prismes rhomboïdaux. Ce sel n'a rien perdu par l'action de la chaleur.

0,441 ont donné 0,230 sulfate de potasse.

0,597 brûlés avec un mélange de nitre et de carbonate de soude ont donné 0,862 sulfate de baryte.

1,015 ont donné 0,280 d'eau et 0,525 d'acide carbonique ; d'où :

			Calculé.	Trouvé.
10 at.	hydrogène.......	62,4	3,02	3,06
4	carbone.........	305,7	14,84	14,30
1	oxigène........	100,0	4,81	4,81
1	potasse.........	589,9	28,63	28,20
2	acide sulfurique ..	1002,3	48,70	49,63
		2060,3	100,00	100,00

La concordance parfaite entre ces résultats et ceux

obtenus par M. Liebig sur les iséthionates correspondans met hors de doute l'identité de ces sels.

D'ailleurs, dans l'action de l'acide sulfurique anhydre sur le gaz oléfiant, il ne se forme pas de produit accessoire ni d'acide sulfurique hydraté.

L'expérience suivante le démontre bien clairement. Après avoir produit comme à l'ordinaire la combinaison de l'acide sulfurique anhydre et du gaz oléfiant, on a fait passer dans le tube, pendant long-temps, de l'hydrogène bicarboné pour saturer l'acide sulfurique libre qui, sans cela, reste mêlé en grande quantité avec le produit; et pour que l'action soit plus facile, on a maintenu le tube à une température de 50 à 60°. La matière ayant été fondue et coulée hors du tube répandait cependant encore d'abondantes vapeurs d'acide sulfurique anhydre qu'on n'avait pu parvenir à saturer complétement. On en a dissous une partie dans l'eau et l'on a saturé avec une quantité pesée de carbonate de baryte très pur.

Carbonate de baryte ajouté	2,549
Carbonate et sulfate..........	1,342
Sur lequel sulfate...........	0,688
Carbonate non attaqué....	0,654
Carbonate dissous.........	1,895

Or 1,895 carbonate de baryte = baryte ...	1,470
0,688 sulfate de baryte = baryte ...	0,452
Baryte en combin. avec l'acide iséthionique	1,018

Ainsi, il y a environ deux fois et demie plus de baryte en combinaison avec l'acide iséthionique qu'avec l'acide s[illegible]ne, et comme l'acide iséthionique renferme 2 at. [illegible]que, on peut conclure que sur 6 atomes [illegible]e, mis en présence avec le gaz oléfiant,

5 atomes se sont combinés avec ce gaz et un seul est resté libre, et de plus il est resté en grande partie à l'état anhydre, car la matière répandait d'abondantes fumées à l'air. Il est évident, d'après cela, qu'il y a eu combinaison simple entre le gaz oléfiant et l'acide anhydre, et qu'il n'a pu se produire une réaction semblable à celle qui se passe dans la formation des acides sulfonaphtalique et sulfobenzique, où il y a toujours production d'acide sulfurique hydraté. Il faut remarquer que la quantité d'acide sulfurique libre, trouvée dans l'expérience précédente, est augmentée de toute la quantité d'acide sulfurique à 1 at. d'eau qui distille avec l'acide sulfurique anhydre quand on prépare celui-ci au moyen de l'acide de Nordhausen.

L'acide sulfurique anhydre se combine donc directement avec l'hydrogène bicarboné et forme le composé $C^4 H^8 . 2 S O^3$; mais en se dissolvant dans l'eau, il prend 1 atome d'eau et devient acide iséthionique $C^4 H^8 . 2 S O^3 + H^2 O = C^4 H^{10} O . 2 S O^3$; il a alors évidemment changé de nature, car de très stable qu'il était, il est devenu très instable ; sa dissolution ne peut plus être évaporée sans décomposition ni par la chaleur, ni dans le vide sec, ni même dans l'air sec, et les iséthionates n'abandonnent leur atome d'eau à aucune température.

La manière dont l'hydrogène bicarboné se comporte avec l'acide sulfurique anhydre me paraît propre à jeter le plus grand jour sur la théorie des éthers. On ne peut manquer d'être frappé de l'analogie que le gaz oléfiant présente dans cette circonstance avec l'ammoniaque. Nous savons, par les belles expériences de M. H. Rose, que l'ammoniaque sèche se combine avec les acides anhydres et forme des composés tout différens des sels ammoniacaux correspondans. Mais ces composés, repris par l'eau,

se transforment soit instantanément, soit au bout de quelque temps en sels ammoniacaux ordinaires : c'est que l'ammoniaque a pris 1 atome d'eau et est devenu oxide d'ammonium. Le gaz oléfiant se comporte d'une manière tout-à-fait semblable. Avec l'acide sulfurique anhydre, il forme le composé $C^4 H^8 . 2 S O^3$; mais en présence de l'eau $C^4 H^8$ prend $H^2 O$ et devient oxide d'éthyle $C^4 H^{10} O$ et c'est cet oxide qui passe ensuite dans toutes les combinaisons éthérées.

L'acide iséthionique devrait, d'après cela, être considéré comme une combinaison d'oxide d'éthyle et d'acide sulfurique, et deviendrait alors complétement isomère avec l'acide sulfovinique; tandis que M. Liebig est conduit à le considérer comme une combinaison d'acide hyposulfurique avec l'éther, ayant perdu 2 atomes d'hydrogène, c'est-à-dire que la réaction qui donne naissance à cet acide, au moyen de l'éther et de l'acide sulfurique anhydre, serait la suivante :

$$C^4 H^{10} O + 2 S O^3 = C^4 H^8 O + S^2 O^5 + H^2 O.$$

elle serait alors semblable à celle qui produit les acides sulfonaphtalique et sulfobenzique. Mais il y aurait cette différence entre les iséthionates et les sulfonaphtalates ou sulfobenzates, que dans ces derniers l'atome d'eau formée est éliminé, tandis que dans les iséthionates cet atome d'eau reste dans la composition des sels, on ne comprend pas à quel état : car ce ne peut être comme eau de cristallisation, puisque l'iséthionate de potasse peut être chauffé au dessus de 300° et même fondu sans se décomposer et [illegible]andonner d'eau. Cette explication ne peut s'appli[illegible] à la formation de l'acide iséthionique a[illegible] oléfiant et de l'acide sulfurique

anhydre. Il faudrait admettre dans ce cas la réaction
$C^4 H^8 + 2 S O^3 = C^4 H^8 O + S^2 O^5$.

L'expérience de laquelle M. Liebig conclut la composition de l'acide iséthionique n'est peut-être pas à l'abri de toute objection. M. Liebig remarque qu'en chauffant un iséthionate avec de l'hydrate de potasse, il y a décomposition sans que la matière se noircisse, avec dégagement d'hydrogène pur. La masse fondue renferme la moitié du soufre à l'état d'acide sulfurique et l'autre moitié à l'état d'acide sulfureux : les hyposulfates présentent, comme l'on sait, le même caractère, tandis que les sulfovinates, chauffés avec la potasse, ne donnent que du sulfate. Mais cette différence peut tenir simplement à ce que les sulfovinates se décomposent à une température beaucoup plus basse que les iséthionates et par conséquent à un degré inférieur à celui où la matière réduisante peut réagir sur l'acide sulfurique. On admet en effet qu'en distillant un sulfovinate avec de la chaux hydratée, l'éther de l'acide sulfovinique se dégage à l'état d'alcool, qui ne réagit pas comme réducteur à une basse température. Si la chaux est anhydre, il se forme en même temps une certaine quantité du sulfate neutre de Serullas, qui abandonne aussi son acide avec la plus grande facilité aux bases puissantes. Les iséthionates se décomposant à une température beaucoup plus élevée, on conçoit qu'il puisse y avoir une réduction partielle, et cette réduction doit se porter de préférence sur la moitié de l'acide sulfurique qui n'est pas encore saturée.

La composition de l'iséthionate d'ammoniaque démontre encore que l'atome d'eau qui se trouve dans les iséthionates de potasse, de baryte et de cuivre desséché n'est pas de l'eau de cristallisation. L'iséthionate d'ammonia-

que cristallise en octaèdres très bien déterminés qui conservent leur transparence dans le vide et n'abandonnent pas d'eau à 120°.

0,677 de ce sel, long-temps tenus dans le vide, ont donné 0,390 d'eau et 0,415 d'acide carbonique, d'où

Hydrogène..........	6,40
Carbone............	16,95

En calculant la composition du sel d'après la formule $2 S O^5 . C^4 H^{10} O . Az^2 H^6 + H^2 O = 2 S O^5 (C^4 H^{10} O, Az^2 H^8 O)$, on aurait dû trouver

Hydrogène........	6,24
Carbone..........	17,01

et l'iséthionate d'ammoniaque présenterait une composition analogue à celle des autres sels ammoniacaux. Si l'on admettait au contraire la formule $S^2 O^5 . C^4 H^8 O . Az^2 H^6 + 2 H^2 O$ l'iséthionate d'ammoniaque serait une anomalie parmi les sels de l'ammoniaque (1).

Au reste, les chimistes qui admettent que l'acide sulfurique anhydre ne se combine pas directement avec le gaz ammoniaque et qui supposent qu'il y a décomposition réciproque et formation d'un corps de la nature des amides, représenté par la formule $(S O^2 . Az^2 H^4, H^2 O)$,

(1) Le sulfovinate d'ammoniaque présente la même composition. Ce sel cristallise en larges paillettes brillantes, très minces, dont la forme ne paraît pas déterminable; elles présentent cependant un clivage sensiblement rectangulaire.

0,770 ont donné 0,445 d'eau et 0,455 d'acide carbonique.
0,762 » 0,450 » 0,460 »

D'où :

	I.	II.
ne.......	6,42	6,56
....	16,34	16,69

admettront une réaction analogue pour l'hydrogène bicarboné,

$$C^4 H^8 + 2 S O^3 = C^4 H^6 . S^2 O^5 , H^2 O.$$

Mais il me paraît bien peu probable qu'en présence d'un excès d'acide sulfurique anhydre, il puisse se former de l'eau qui n'entre pas en combinaison avec cet acide et reste au contraire dans le nouveau composé. En dissolvant le composé $C^4 H^6 . S^2 O^5 , H^2 O$ dans l'eau, il prendrait encore 1 atome d'eau et formerait l'acide iséthionique dont la formule serait alors

$$C^4 H^6 . S^2 O^5 + 2 H^2 O.$$

Si l'on admet l'isomérie complète des acides iséthionique et sulfovinique, il devient difficile de se rendre compte de la différence que l'on remarque dans les propriétés de ces acides et surtout de leur grande différence de stabilité. Mais ce n'est pas le seul point de la science où nous éprouvions un embarras semblable.

Sur un nouvel acide isomère de l'acide sulfovinique.

L'acide iséthionique n'est pas le seul acide qui soit isomère avec l'acide sulfovinique; car, sans compter l'acide éthionique de Magnus, sur lequel il reste de l'incertitude depuis le travail de M. Liebig sur cet objet, il se forme encore un autre acide sulfovinique par la réaction de l'acide sulfurique concentré sur l'alcool et sur l'éther. Cet acide se distingue très facilement de l'acide sulfovinique ordinaire par la forme cristalline et les propriétés de ses sels.

On obtient ce nouvel acide, que j'appellerai *acide althionique,* en chauffant de l'alcool avec un excès d'acide sulfurique, jusqu'au moment où il se dégage de l'hydro-

gène bicarboné. Il est nécessaire qu'il y ait un excès d'acide sulfurique, car les proportions que l'on emploie pour la préparation de l'éther ne donnent que de l'acide sulfovinique ordinaire, et l'on ne trouve que ce dernier acide dans les résidus de la fabrication en grand de l'éther. On obtient également l'acide althionique sans mélange d'acide sulfovinique, en chauffant de l'acide sulfurique et de l'éther, jusqu'à ce qu'il se dégage de l'hydrogène bicarboné, c'est-à-dire jusqu'à 160 ou 180°.

J'ai employé, pour préparer cet acide, les résidus de la préparation du gaz oléfiant, au moyen d'un mélange de 1 partie d'alcool et de 6 d'acide sulfurique. Les résidus ont été repris par l'eau et saturés avec un lait de chaux. La dissolution, séparée par filtration de la plus grande partie du sulfate de chaux, a été rapprochée puis précipitée par de l'acide oxalique. On a séparé l'oxalate de chaux et saturé la dissolution acide avec de l'hydrate de baryte. L'excès de baryte a été précipité par un courant d'acide carbonique. La dissolution d'althionate de baryte peut être concentrée à chaud et même par l'ébullition, jusqu'à un certain point; mais après il faut continuer l'évaporation à une chaleur modérée ou mieux dans le vide; sans cela, le sel se décompose comme le sulfovinate.

La dissolution ne commence à cristalliser que quand elle est devenue presque sirupeuse. Le sel est beaucoup plus soluble que le sulfovinate de baryte et cristallise plus difficilement. Quand l'évaporation a été trop rapide, il ne forme que des croûtes amorphes à la surface de l'eau mère et contre les parois de la capsule; mais par l'évaporation spo[illegible] forme des groupes sphériques de prismes t[illegible]és. Les cristaux ne sont jamais

assez développés pour que l'on puisse déterminer exactement leur forme. Pour obtenir le sel tout-à-fait pur, il faut le faire cristalliser une seconde fois.

L'althionate de baryte est inaltérable à l'air, mais il perd de l'eau de cristallisation dans le vide.

I. 2,962 ont perdu dans le vide 0,243 d'eau; pour cent 8,20.

II. 2,425 ont perdu dans le vide 0,218 d'eau; pour cent 8,98.

I. 0,477 du sel sec ont donné 0,285 sulfate de baryte.

II. 0,6255 fondus avec le nitre et le carbonate de soude ont donné 0,318 carbonate de baryte (le dosage de l'acide sulfurique a été perdu).

III. 0,773 ont donné 0,392 carbonate de baryte et 0,926 sulfate.

I.	0,792	ont donné	0,207	d'eau et	0,373	d'ac. carboniq.
II.	0,787	»	0,195	»	0,362	»
III.	0,820	»	0,212	»	0,379	»

On déduit de là :

	I.	II.	III.
Baryte	39,21	39,44	39,35
Acide sulfurique	»	»	41,18
Hydrogène	2,90	2,75	2,87
Carbone	13,02	12,72	12,78
Oxigène	»	»	3,82
			100,00

La formule $2\,S\,O^3 . C^4\,H^{10}\,O + Ba\,O$ donne

1 at.	baryte	956,9	39,42
2	acide sulfurique	1002,3	41,29
10	hydrogène	62,4	2,58
4	carbone	305,6	12,59
1	oxigène	100,0	4,12
		2427,2	100,00

En admettant que le sel cristallisé renferme 2 atomes d'eau de cristallisation, il devrait perdre 8,47 : ce qui s'accorde avec les nombres trouvés par l'expérience. Ainsi, l'althionate de baryte est complétement isomère avec le sulfovinate.

J'ai examiné quelques autres sels formés par l'acide althionique pour bien constater sa différence avec l'acide sulfovinique.

L'*althionate de chaux* ne cristallise pas, sa dissolution, évaporée à une douce chaleur, se prend complétement en masse, mais on ne peut pas le faire cristalliser.

L'*althionate de cuivre* diffère complétement du sulfovinate par la couleur et la forme cristalline. L'althionate est d'un vert pâle et cristallise en lames rhomboïdes très minces; l'angle aigu des rhombes est d'environ 60°; le sulfovinate est d'un beau bleu, il cristallise en lames sensiblement rectangulaires, ou plutôt en prismes droits à base rectangulaire, car ses cristaux prennent souvent de l'épaisseur.

L'althionate d'ammoniaque cristallise en petites paillettes brillantes indéterminées. Ce sel est très déliquescent à l'air. Il ne perd pas d'eau dans le vide.

0,798 de ce sel desséché dans le vide ont donné 0,454 d'eau et 0,495 d'acide carbonique; d'où :

Hydrogène......	6,32
Carbone........	17,15

La composition de ce sel est par conséquent la même que celle des iséthionate et sulfovinate d'ammoniaque.

La différence entre l'acide althionique et l'acide sulfovinique est, d'après cela, bien marquée; restait à le comparer à [illegible]que de Magnus. Or, les caractères

Jours.	9 heures du matin. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Midi. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	5 heures du soir. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	9 heures du soir. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Thermomètre. Maxim.	Minim.	ÉTAT DU CIEL A MIDI.	VENTS A MIDI.
1	754,90	+14,4		754,47	+18,5		753,95	+19,5		755,46	+14,1		+19,9	+ 8,4	Très nuageux.	S. O.
2	757,22	+15,8		755,98	+18,5		754,60	+16,9		755,82	+14,0		+18,9	+10,1	Très nuageux.	E.
3	749,63	+12,8		747,15	+15,7		745,95	+16,1		747,99	+12,1		+16,2	+11,0	Pluie.	N. E.
4	748,75	+10,1		750,01	+10,2		751,43	+12,1		755,78	+ 9,5		+12,2	+ 9,5	Pluie.	N. N. E.
5	757,67	+ 8,6		757,50	+12,6		757,50	+14,0		758,98	+ 9,7		+14,5	+ 5,2	Nuageux.	N. O.
6	759,52	+ 9,4		759,44	+11,8		758,95	+12,1		759,25	+ 9,0		+12,8	+ 5,1	Très nuageux.	N.
7	758,61	+ 8,1		757,80	+10,0		756,39	+10,4		755,41	+ 8,0		+11,6	+ 3,8	Très nuageux.	N.
8	755,14	+ 8,6		752,26	+11,2		751,18	+14,0		749,52	+11,6		+14,2	+ 5,1	Nuageux.	O.
9	747,47	+11,0		746,42	+15,5		745,05	+14,2		744,85	+ 5,9		+14,5	+ 4,9	Très nuageux.	S. O.
10	746,00	+ 5,0		746,43	+ 8,2		747,67	+ 5,4		751,72	+ 5,0		+ 9,0	+ 3,0	Nuageux.	N. O. fort.
11	756,31	+ 6,7		756,87	+ 6,4		756,77	+ 9,1		758,42	+ 5,2		+ 9,7	+ 2,0	Très nuageux.	O. N. O.
12	757,54	+ 8,6		756,78	+10,1		756,28	+ 9,9		756,38	+10,0		+11,0	+ 2,1	Pluie.	S.
13	754,91	+11,1		754,45	+14,0		755,46	+15,6		752,79	+ 8,1		+16,6	+ 7,7	Très nuageux.	O.
14	752,00	+10,1		751,29	+12,2		750,68	+12,7		752,72	+ 9,4		+14,5	+ 6,5	Très nuageux.	O. S. O.
15	756,05	+ 8,7		756,70	+ 9,5		756,55	+15,4		758,21	+10,0		+15,4	+ 5,5	Pluie.	N.
16	759,96	+ 8,2		760,15	+12,7		760,19	+15,2		763,19	+ 9,6		+16,0	+ 6,0	Quelques éclaircies.	N. N. E.
17	764,68	+10,9		763,62	+15,4		762,29	+17,7		761,15	+15,6		+18,7	+ 5,2	Serein.	N.
18	758,67	+11,5		758,34	+11,5		758,20	+10,8		757,89	+ 7,8		+12,7	+ 9,1	Couvert.	N. fort.
19	755,97	+ 6,4		755,55	+ 6,5		754,25	+10,1		754,89	+ 8,5		+10,1	+ 5,9	Pluie.	N.
20	753,95	+ 8,2		752,94	+11,2		752,08	+12,0		751,88	+ 8,2		+12,9	+ 4,9	Très nuageux.	N.
21	750,77	+ 8,6		750,10	+ 9,4		749,57	+10,5		749,51	+ 7,0		+11,0	+ 5,0	Couvert.	N. N. O.
22	749,65	+ 7,7		749,97	+ 7,9		750,19	+ 8,8		752,00	+ 7,0		+ 9,4	+ 4,5	Couvert.	N. N. O.
23	755,57	+ 7,8		755,83	+10,2		754,47	+11,1		755,81	+ 7,8		+12,1	+ 5,9	Couvert.	N. N. O.
24	756,93	+ 6,7		756,55	+ 9,6		755,79	+12,9		755,55	+ 8,4		+13,9	+ 5,5	Couvert.	N. N. O.
25	755,06	+14,2		754,82	+16,4		754,26	+17,2		754,51	+12,1		+18,0	+ 4,1	Vaporeux.	S. S. E.
26	755,05	+17,0		754,60	+20,5		754,21	+20,4		754,65	+15,6		+21,6	+ 8,1	Très nuageux.	S. S. E.
27	756,32	+17,4		756,63	+19,7		756,19	+21,2		757,21	+14,5		+21,9	+12,5	Très nuageux.	S. S. O.
28	756,77	+20,0		756,61	+22,2		755,81	+22,7		754,78	+17,0		+23,9	+12,4	Couvert.	S.
29	757,35	+22,4		757,05	+24,4		756,35	+25,7		758,25	+17,5		+25,7	+11,5	Nuageux.	S.
30	761,30	+15,5		760,48	+16,1		760,17	+16,5		761,28	+15,2		+17,8	+10,5	Nuageux.	O. N. O.
31	761,05	+14,8		760,55	+17,5		759,51	+17,6		758,43	+14,6		+18,7	+ 8,2	Nuageux.	O. N. O.
1	755,29	+10,4		752,75	+12,8		752,25	+15,4		755,28	+ 9,9		+14,5	+ 6,6	Moyenne du 1er au 10.	Pluie en centimètres
2	756,98	+ 9,0		756,69	+10,9		756,07	+12,4		756,75	+ 9,0		+13,5	+ 5,4	Moyenne du 11 au 20.	Cour. 7,921
3	755,80	+15,6		755,56	+15,8		755,11	+16,6		755,60	+12,2		+17,6	+ 8,0	Moyenne du 21 au 31.	Terrasse. . . 6,810
	755,57	+11,1		755,01	+13,2		754,50	+14,2		755,22	+10,5		+15,5	+ 6,7	Moyennes du mois	+ 11,0

Action de l'Acide Sulfurique sur les Huiles ;

Par Edmond Fremy.

Mémoire lu à l'Académie des Sciences le 9 mai 1836.

§ I.

On sait depuis long-temps que l'acide sulfurique exerce sur les huiles une sorte de saponification ; on a même donné au produit de cette réaction le nom de savon sulfurique. Macquer parle du savon sulfurique dans son Dictionnaire de chimie ; MM. Braconnot et Caventou se sont aussi livrés à des recherches intéressantes sur l'action qu'exerce l'acide sulfurique sur certains corps gras ; mais c'est surtout à M. Chevreul qu'on doit les expériences positives sur ce sujet.

Dans son Traité sur les corps gras, M. Chevreul a parfaitement décrit les différens produits que forme l'acide sulfurique en réagissant sur les huiles ; il a parlé de la production d'acides gras, d'une combinaison d'acide sulfurique, qu'il a nommée *acide sulfoadipique*, et enfin de la formation très probable de glycérine.

Les recherches de M. Chevreul sur ce sujet, m'ont d'abord beaucoup aidé dans l'étude des faits que je vais présenter ; mais c'est surtout en me guidant sur la marche qu'il a suivie dans ses beaux travaux sur les corps gras, qu'il m'a été possible de surmonter les difficultés

souvent nombreuses que me présentaient les corps que j'avais à examiner.

Je ne parlerai dans ce Mémoire que de l'action de l'acide sulfurique sur les huiles ; j'ai l'intention de soumettre par la suite les autres corps gras à cette épreuve ; les expériences que j'ai déjà faites me permettent d'annoncer que presque tous les corps gras se comportent avec l'acide sulfurique de la même manière que les huiles.

J'ai reconnu que presque toutes les huiles végétales soumises à l'action de l'acide sulfurique, donnaient naissance aux mêmes produits ; celles que j'ai employées de préférence dans mes expériences, sont les huiles d'olive et d'amande douce.

Avant de parler de l'action de l'acide sulfurique sur les huiles, je crois qu'il est indispensable que je rappelle ici quelle est la constitution de l'huile : je prendrai pour exemple l'huile d'olive.

Les expériences qui ont été faites sur la saponification des huiles, et que j'ai répétées avec soin, établissent que dans la réaction des bases sur les huiles, il ne se produit que de l'acide margarique, de l'acide oléique, et de la glycérine ; on peut donc admettre, d'après ces données, que l'huile est formée d'oléine et de margarine : or, par analogie avec la stéarine, il est permis de représenter l'huile par un margarate et un oléate de glycérine.

Les faits étant une fois posés, je pense qu'il sera facile de comprendre le genre d'action qu'exerce l'acide sulfurique sur l'huile d'olive.

Action de l'acide sulfurique sur l'huile d'olive.

§ II.

Quand on traite l'huile d'olive par la moitié de son poids d'acide sulfurique concentré, en ayant le soin d'entourer le vase dans lequel on opère d'un mélange réfrigérent, pour éviter l'élévation de température, et en ajoutant surtout l'acide avec précaution ; après quelques minutes de contact, la masse qui s'est très légèrement colorée devient visqueuse, et l'action est alors terminée.

J'ai souvent opéré sur 3 à 4 livres d'huile d'olives, mais dans ce cas l'acide sulfurique nécessaire pour effectuer la combinaison, n'était mis que par petites portions, et en ayant le soin de laisser quelques minutes d'intervalle entre chaque addition d'acide ; avec ces précautions, la masse ne dégageait pas la plus petite trace sensible d'acide sulfureux.

Pour que la réaction soit bien terminée, il est nécessaire de laisser l'huile en contact avec l'acide sulfurique pendant 24 heures ; on comprendra, par ce qui va suivre, que cette précaution est indispensable.

L'acide sulfurique, par sa présence, a déterminé d'abord la décomposition de la margarine de l'huile en ses principes immédiats, c'est-à-dire en acide margarique et en glycérine, puis s'est ensuite combiné avec ces 2 corps et a formé 2 acides sulfomargarique et sulfoglycérique : quant à l'oléine, il paraît qu'elle jouit d'abord de la propriété de se combiner intégralement avec l'acide sulfurique pour constituer un acide double formé d'oléine et

d'acide sulfurique ; mais quand on laisse, comme je l'ai dit plus haut, pendant 24 heures l'acide en présence de l'huile, la combinaison d'acide sulfurique et d'oléine finit elle-même par se décomposer en acide sulfoléique, c'est-à-dire en une combinaison d'acide sulfurique et d'acide oléique, puis en acide sulfoglycérique.

Ainsi, l'acide sulfurique, en réagissant sur l'huile d'olive, a formé 3 acides *sulfomargarique, sulfoléique* et *sulfoglycérique.*

Je démontrerai dans la suite de ce Mémoire, d'une manière directe, quelle est la composition probable des acides sulfomargarique et sulfoléique ; et on sait que M. Pelouze, dans un de ses derniers travaux, a étudié avec beaucoup de soin l'acide sulfoglycérique qu'il a formé en combinant la glycérine avec l'acide sulfurique.

Les acides sulfomargarique et sulfoléique sont solubles dans l'eau, mais la présence d'un excès d'acide sulfurique les rend tout-à-fait insolubles ; or, on peut traiter la masse huileuse par 2 fois environ son volume d'eau, et on voit venir nager à la surface, sous forme sirupeuse, les 2 acides sulfomargarique et sulfoléique, qui sont insolubles dans l'eau qui se trouve alors chargée d'un grand excès d'acide sulfurique et d'acide sulfoglycérique ; en saturant cette eau par du carbonate de chaux, on obtient immédiatement du sulfoglycérate de chaux, jouissant de toutes les propriétés que M. Pelouze a reconnues à ce sel. Je regarde même ce procédé comme étant un des meilleurs pour obtenir d'assez grandes quantités de sulfoglycérate de chaux.

E[illegible]nant ensuite les 2 acides sulfomargarique et sul[illegible] sont venus nager à la surface, on peut

encore les laver avec un peu d'eau pour les débarrasser de l'excès d'acide sulfurique qu'ils retiennent.

Acides sulfomargarique et sulfoléique.

§ III.

On concevra facilement, je pense, que je ne peux présenter ici que les propriétés de ces acides mélangés, car leur séparation est rendue presque impossible par l'extrême facilité avec laquelle ils se décomposent.

Je donnerai dans la suite du Mémoire la composition de l'un d'eux, que j'ai formé directement en combinant un acide gras avec l'acide sulfurique.

Les acides sulfomargarique et sulfoléique sont solubles dans l'eau pure et dans l'alcool; ils ne paraissent pas cristalliser facilement. Leur dissolution aqueuse possède une saveur d'abord comme huileuse, puis très amère. Ils forment des sels solubles dans l'eau et l'alcool avec la potasse, la soude et l'ammoniaque; les autres sels sont insolubles dans l'eau et légèrement solubles dans l'alcool.

J'ai dit plus haut que l'eau dissolvait très bien les acides sulfoléique et sulfomargarique; cependant l'eau finit par réagir sur leurs élémens, et en opère la décomposition.

Mais avant de donner les propriétés des corps qui se produisent par la décomposition des acides sulfomargarique et sulfoléique dans l'eau, il est utile que j'anticipe un peu sur les faits et que je dise en quelques mots les réactions assez compliquées que présentent ces décompositions : je pense que l'exposition préalable des phé-

nomènes que j'ai observés, les rendra beaucoup plus faciles à saisir.

J'ai dit précédemment que l'huile traitée par l'acide sulfurique pouvait être regardée comme étant un mélange d'acide sulfoléique, d'acide sulfomargarique et d'acide sulfoglycérique.

L'acide sulfomargarique, par sa décomposition, peut donner naissance à 3 acides gras solides.

Le premier a été nommé acide métamargarique ; il a dans les sels exactement la même composition que l'acide margarique.

Le second peut être représenté, dans sa composition, par de l'acide margarique combiné à 2 atomes d'eau ; je l'ai nommé acide hydramargaritique.

Et enfin le troisième doit être considéré comme formé par une combinaison des 2 acides précédens ; il est représenté par conséquent par de l'acide margarique combiné à 1 atome d'eau. Je l'ai appelé acide hydramargarique.

Ainsi donc ce que j'ai nommé acide sulfomargarique est un véritable mélange d'acide métamargarique et d'acide hydramargaritique, combinés avec l'acide sulfurique. Ces faits étant une fois posés, il sera très facile de comprendre comment il m'a été possible d'obtenir ces 3 acides séparément. En effet, la combinaison d'acide sulfurique et d'acide métamargarique est décomposée dans l'eau à la température ordinaire ; tandis que la combinaison d'acide sulfurique et d'acide hydramargaritique peut se conserver très long-temps dans l'eau sans se décom[illegible] conçoit qu'étant donné un mélange de ces 2 ac[illegible], de l'acide sulfomargarique, et qu'on

le fasse dissoudre dans l'eau ; tout ce qui se précipitera à la température ordinaire sera de l'acide métamargarique ; puis quand l'acide sulfomargarique ne donne plus d'acide métamargarique, il ne reste alors que la combinaison d'acide hydromargaritique avec l'acide sulfurique. L'eau à la température ordinaire n'exerce pas de décomposition sur ce produit, mais à une température de 100°, elle le décompose aussitôt et donne l'acide hydromargaritique.

Lorsqu'on veut obtenir l'acide hydromargarique, c'est-à-dire une combinaison des deux acides gras dont je viens de parler, il faut faire dissoudre l'acide sulfomargarique dans l'eau, et porter aussitôt la liqueur à l'ébullition ; dans ce cas, les 2 acides métamargarique et hydromargaritique, se précipitent et constituent l'acide hydromargarique. Quant à l'acide sulfoléique, il ne donne naissance, par sa décomposition dans l'eau, qu'à 2 acides liquides.

L'un s'obtient par la décomposition de l'acide sulfoléique dans l'eau à la température ordinaire. J'ai nommé cet acide, acide métaoléique. Et l'autre se produit en faisant bouillir l'acide sulfoléique qui ne laisse plus déposer d'acide métaoléique. Ce dernier a été nommé acide hydroléique. Ainsi donc, pendant la décomposition simultanée d'un mélange d'acide sulfomargarique et d'acide sulfoléique, l'acide métamargarique se précipite toujours avec l'acide métaoléique, et l'acide hydromargaritique avec l'acide hydroléique. Je n'ai pas obtenu jusqu'ici de combinaison d'acide métaoléique avec l'acide hydroléique, correspondant à l'acide hydromargarique.

Je passe maintenant à l'étude des acides dont je viens d'exposer la formation ; je commencerai par ceux qui se

sont produits dans l'eau froide ; ce sont les acides *méta-margarique* et *métaoléique.*

Acides métamargarique et métaoléique.

§ IV.

Comme ces 2 acides proviennent de la décomposition simultanée des acides sulfomargarique et sulfoléique, et que du reste l'acide métaoléique jouit de la propriété de dissoudre une certaine quantité d'acide métamargarique, on conçoit qu'ils doivent être intimement mélangés, et que la première chose à faire est de les séparer l'un de l'autre ; on commence d'abord par les soumettre à la presse qui opère une séparation qui n'est toutefois que très incomplète ; on reprend la masse solide qui est formée d'acide métamargarique, retenant un peu d'acide métaoléique, et on la traite par l'alcool à 36°. L'acide métamargarique s'y dissout très facilement, surtout par l'élévation de température, tandis que l'acide métaoléique ne se dissout qu'en fort petite quantité ; en faisant cristalliser plusieurs fois l'acide métamargarique dans l'alcool, on finit par l'obtenir parfaitement pur.

Quant à l'acide métaoléique, on le fait bouillir à plusieurs reprises dans de l'alcool, qui n'en dissout que fort peu ; puis l'exposant à une température de quelques degrés au dessous de zéro, on le débarrasse des dernières traces d'acide métamargarique qu'il contient.

Ces acides ainsi purifiés, jouissent des propriétés suivantes :

Acide métamargarique.

§ V.

L'acide métamargarique est blanc, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, et il peut s'en séparer en cristaux mamelonnés ; il se précipite quelquefois des solutions concentrées en lames micacées et brillantes : cette forme de cristallisation est difficile à obtenir.

Son point de fusion a été trouvé de 50°.

Je dois dire que j'ai toujours déterminé mes points de fusion en prenant le moment où le corps passe de l'état liquide à l'état solide. Je me dispenserai d'exposer les avantages que ce mode d'opérer présente sur les autres, puisque c'est celui qui a été adopté par M. Chevreul.

Quand l'acide métamargarique a été fondu, et qu'on le laisse refroidir lentement, il cristallise en aiguilles entrelacées et transparentes qui présentent peu de dureté.

Soumis à la distillation, il se volatilise en donnant toutefois des signes d'une décomposition partielle ; l'acide métamargarique m'a présenté la composition suivante :

	I.	II.
Matière employée ..	0^{gr},214	0^{gr},237
Eau	0^{gr},244	0^{gr},271
Acide carbonique ..	0^{gr},580	0^{gr},645

En exprimant d'après ces analyses la composition de l'acide métamargarique en centièmes, on a les nombres suivans :

	I.	II.	Atomes.		Théorie.
C....	74,906	75,2	C^{35}	*C*....	75,109
H....	12,650	12,6	H^{70}	*H*....	12,262
O....	12,444	12,2	$O^{4\frac{1}{2}}$	*O*....	12,629
	100,000	100,0			100,000

On voit que l'acide métamargarique à l'état cristallisé contient un demi-atome d'eau de plus que l'acide marga rique cristallisé, qui, comme on le sait, est représenté par $C^{35} H^{69} O^{4}$ (1).

L'acide métamargarique en se combinant avec les bases, perd son atome et demi d'eau de cristallisation, et présente alors dans les sels exactement la même composition que l'acide margarique anhydre.

J'ai déterminé la composition de l'acide métamargarique dans les sels, en analysant les métamargarates de plomb et d'argent.

Je citerai ici 3 de ces analyses.

	I.		II.	III.
Sel de plomb..	0,294	Sel d'argent..	0,361	0,271
Acide comb...	0,224	Acide comb..	0,258	0,190
Acide carboniq.	0,637	Eau	0,310	0,225
Eau.........	0,262	Acide carbon.	0,733	0,534

On déduit de ces analyses la composition suivante :

(1) J'ai été surpris de voir cet acide retenir un atome et demi d'eau de cristallisation; pensant toujours que cela tenait à la présence d'un corps étranger, j'ai purifié de l'acide métamargarique par des procédés tout-à-fait différens, et il m'a été impossible d'obtenir un acide méta[illegible]que qui contint 76,3 pour cent de carbone, comme l'acide ma[illegible]é.

	I	II.	III.	Atomes.	Théorie.
C.....	78,6	78,6	77,6	C^{35}	C.... 78,840
H.....	12,9	12,9	13,1	H^{67}	H.... 12,320
O.....	8,5	8,5	9,3	O^{5}	O.... 8,840
	100,0	100,0	100,0		100,000

Pour confirmer en quelque sorte l'analyse, j'ai fait chauffer avec précaution de l'acide métamargarique avec de la litharge en poudre, en ayant le soin, comme l'indique M. Chevreul, de renouveler les surfaces en remuant la masse avec un fil de platine préalablement pesé : j'ai constaté que l'acide métamargarique perdait alors en se combinant avec les bases une quantité d'eau représentée par 1 atome $\frac{1}{2}$. Je pense que cette expérience est de la plus grande importance, et qu'elle doit être tentée toutes les fois que l'acide peut être fondu sur la litharge sans s'altérer, car elle donne avec une grande précision la quantité d'eau qu'un acide perd en se combinant avec les bases : tandis qu'il peut se faire souvent qu'un acide gras, en se combinant avec les bases, retienne une certaine proportion d'eau qui entre dans les sels, comme jouant le rôle de base, et l'analyse dans ce cas n'indiquerait pas la composition de l'acide anhydre. Dans la suite de ce Mémoire, j'aurai à parler d'acides gras qui se trouvent dans ce cas, et pour lesquels cette manière d'opérer, qui comme on le sait a été toujours employée par M. Chevreul, devenait indispensable.

J'ai déterminé le poids d'atome de l'acide métamargarique en analysant des sels neutres d'argent, de plomb et de baryte, et j'ai trouvé que le poids d'atome devait être représenté par 3393.5.

Ainsi donc, dans les métamargarates neutres, l'oxigène de la base est à celui de l'acide comme 1 est à 3.

Je dois entrer ici dans quelques considérations sur la capacité de saturation de cet acide, et sur les méthodes que j'ai employées pour la déterminer.

J'ai d'abord préparé des sels de baryte et de chaux directement, en faisant chauffer l'acide avec des eaux de baryte et de chaux ; j'ai suivi en cela le procédé qu'indique M. Chevreul dans son Traité sur les corps gras.

Ce mode d'opérer présente plusieurs avantages quand il s'agit de déterminer le poids d'atome d'un acide qui, comme l'acide métamargarique, ne forme pas dans cette circonstance de sels basiques.

Car autrement il faudrait préparer les sels par double décomposition, et on serait alors exposé à précipiter des sels acides provenant de l'action des dissolvans employés sur les métamargarates solubles de potasse ou de soude qui auraient servi à faire la précipitation, ou des sels avec excès de base, si les métamargarates solubles contenaient un excès d'alcali.

Je crois, du reste, que l'étude du métamargarate de potasse fera parfaitement comprendre le genre de décomposition que les sels peuvent éprouver dans ce cas.

Quand on traite l'acide métamargarique par la potasse dissoute dans une petite quantité d'eau, et qu'on fait chauffer le sel avec précaution, la masse devient tout-à-fait transparente : on a eu la précaution de mettre une quantité de potasse, telle que la dissolution aqueuse du sel manifestât, sur les réactifs colorés, une réaction alcaline très tranchée. En reprenant le métamargarate de potasse [illegible] ar l'alcool bouillant, il s'y dissout,

et la liqueur laisse déposer par le refroidissement des cristaux grenus et assez durs. Ce sel est soluble dans l'eau chaude, mais ne se dissout qu'en petite quantité dans l'eau froide.

Ce métamargarate analysé, a été trouvé formé d'un atome de potasse et d'une quantité d'acide représentée par 6783. Il s'agit de décider si ce sel est neutre ou acide.

Les circonstances de sa production, dans un milieu alcalin, feraient d'abord penser que ce sel doit être considéré comme saturé de base.

Pour résoudre cette question, il faut se reporter aux considérations importantes qui sont consignées dans les leçons de chimie appliquées à la teinture, de M. Chevreul, et qui sont relatives à l'action que les sels exercent sur les réactifs colorés, et aux décompositions que les dissolvans peuvent faire éprouver.

Le métamargarate de potasse, préparé par la méthode précédente, se dissout dans l'alcool.

Cette dissolution, mise en contact avec de la teinture de tournesol, la rougit très sensiblement, puis en versant un peu d'eau, la couleur rouge disparaît et la liqueur redevient bleue.

On se rappellera sans doute que les bimargarates, les bistéarates et les bioléates de potasse et de soude jouissent de cette propriété, et que M. Chevreul explique le phénomène de la manière suivante :

Les bisels en dissolution dans l'alcool, mis en contact avec le tournesol, prennent à ce dernier l'alcali qu'il contient, et le font passer au rouge ; quand on verse une

certaine quantité d'eau dans la liqueur, le tournesol reprend au sel son alcali et redevient bleu.

Dans le cas qui m'occupe, il est bien évident que le métamargarate de potasse produit sur le tournesol les mêmes effets que les bistéarates, bimargarates et bioléates de potasse, et qu'il doit être considéré comme un sel acide, puisqu'il reprend de l'alcali quand on le met en contact avec un corps qui peut lui en céder comme le tournesol. Cette première expérience tend déjà à faire regarder le métamargarate comme étant un sel acide.

Ce sel, chauffé avec de la litharge, laisse dégager une quantité très sensible d'eau; cette expérience n'est pas sans importance pour la solution de la question qui nous occupe, car presque tous les bisels connus contiennent une certaine proportion d'eau.

Enfin, j'ai voulu voir si en forçant les doses de potasse, il me serait possible de former un métamargarate de potasse neutre : j'y suis parvenu en faisant chauffer l'acide métamargarique avec un grand excès de potasse, puis en reprenant le sel par de petites quantités d'alcool; on obtient alors un sel qui se dépose toujours de sa dissolution sous forme gélatineuse; le sel purifié convenablement et analysé, m'a donné la composition d'un métamargarate formé d'un atome de potasse et d'une quantité d'acide représentée par 3393,5.

Ce sel doit être considéré comme étant le sel neutre, il a du reste une réaction très fortement alcaline.

On voit donc, d'après ce qui précède, que l'acide métamargarique a exactement le même poids d'atome que l'acide margarique, mais qu'il forme des sels acides avec une plu [illegible] lité que l'acide margarique.

J'ai cru devoir insister un peu sur ces considérations, pour démontrer de quelle importance peuvent être, dans certains cas, les observations que M. Chevreul a faites sur l'emploi des réactifs et sur la décomposition que certains sels éprouvent dans leur dissolution; car pour préparer les métamargarates par double décomposition, si j'avais pris le sel de potasse qui cristallise dans une liqueur alcaline, il eût nécessairement fallu fixer le poids d'atome de l'acide métamargarique au double du nombre qui le représente réellement, tandis que les sels préparés directement, en faisant bouillir l'acide avec un excès de baryte ou de chaux, donnent immédiatement le poids d'atome de l'acide.

En voyant avec quelle facilité le métamargarate de potasse était décomposé en sel acide par une petite quantité d'alcool, j'ai pensé qu'il ne serait pas sans intérêt d'étudier le genre d'action qu'une grande quantité d'alcool pourrait exercer sur ce sel.

Quand on dissout le bimétamargarate de potasse dans 500 parties d'alcool, et qu'on verse dans cette liqueur de petites quantités d'eau, il se fait un précipité nacré qui n'est autre chose que de l'acide métamargarique pur. La liqueur alcoolique ne contient que de la potasse retenant des traces insensibles d'acide.

Cette expérience, si je ne m'abuse, vient se ranger à la suite de celles qui ont été faites par M. Chevreul sur les margarates et stéarates de potasse, et qui tendent à prouver toute l'influence que peuvent exercer les dissolvans sur la constitution des sels, qui, dans certains cas, modifient tellement l'affinité réciproque d'un acide pour une base, qu'il suffit souvent de faire in-

tervenir une force très faible pour en opérer la séparation.

Dans l'expérience dont je viens de parler, la grande quantité d'alcool paraîtrait avoir tellement diminué l'affinité de l'acide métamargarique pour la potasse, qu'il a suffi de faire intervenir la force d'insolubilité de l'acide dans l'eau pour opérer la décomposition complète du sel.

On pourrait penser que c'est là petite quantité d'eau qu'on a mise dans la dissolution alcoolique du sel qui l'a décomposée; mais cela n'est pas, car j'ai fait dissoudre le bimétamargarate de potasse dans 100 parties d'eau environ; la décomposition du sel ne s'est faite qu'après un contact de quelques jours, et dans ce cas le métamargarate s'est décomposé en potasse et en un sel plus acide, qui s'est précipité.

Le bimétamargarate de soude se forme de la même manière que le bimétamargarate de potasse; il cristallise aussi en petits grains durs qui ne ressemblent en rien aux sels gras ordinaires.

Il en est de même du sel d'ammoniaque.

Les autres métamargarates sont tous insolubles dans l'eau et peu solubles dans l'alcool bouillant; on peut les obtenir directement ou par double décomposition.

Acide métaoléique.

§ VI.

Cet acide purifié par la méthode que j'ai indiquée précédemment, jouit des propriétés suivantes :

Il es[illegible]dinairement un peu coloré en jaune,

insoluble dans l'eau, très soluble dans l'éther, mais fort peu soluble dans l'alcool.

Cette propriété est importante, en ce qu'elle établit une différence entre l'acide métaoléique et l'acide *hydraléique* dont je parlerai tout à l'heure; il est heureux de trouver des différences comme celles que je viens d'indiquer; car, quoique bien faibles en apparence, elles facilitent souvent l'étude de pareils corps qui n'ont même plus de points de fusion pour caractères distinctifs.

L'acide métaoléique, soumis à la distillation, se décompose en donnant naissance à des produits dont j'aurai l'occasion de parler dans la suite de ce travail.

L'acide métaoléique a la composition suivante :

Matière employée....	0,209
Eau................	0,225
Acide carbonique....	0,573

en exprimant la composition en centièmes,

		Atomes.		Théorie.
C.......	75,8	C^{35}	*C*.......	75,9
H.......	11,9	H^{64}	*H*......	11,3
O.......	12,3	$O^{4\,1/2}$	*O*......	12,8
	100,0			100,0

On voit que l'acide métaoléique contient à l'état hydraté 1 atome d'eau de plus que l'acide oléique qui est représenté par $C^{35}\,H^{62}\,O^{3\frac{1}{2}}$.

L'acide métaoléique perd 1 atome d'eau en se combinant avec ses bases, et devient alors $C^{35}\,H^{62}\,O^{3\frac{1}{2}}$.

J'ai déterminé cette quantité d'eau en faisant chauffer l'acide métaoléique avec la litharge.

J'ai éprouvé de grandes difficultés à obtenir des métaoléates anhydres ; ces sels se précipitent toujours avec une certaine quantité d'eau ; je citerai ici l'analyse d'un sel d'argent qui est formé d'un atome d'acide, un atome de base et ½ atome d'eau.

Sel...............	0,283
Acide comb.......	0,213
Eau	0,247
Acide carbonique ..	0,623

On tire de cette analyse la composition suivante :

		Atomes.		Théorie.
C.....	77,2	C^{35}	*C*.....	77,3
H.....	12,2	H^{65}	*H*.....	11,3
O.....	10,6	O^{4}	*O*.....	11,4
	100,0			100,0

J'aurai l'occasion de revenir dans la suite de ce Mémoire sur des sels qui, comme les métaoléates, retiennent souvent une certaine proportion d'eau, et je démontrerai que dans ce cas l'eau doit être envisagée comme jouant véritablement le rôle de base.

Le poids d'atome de l'acide métaoléique a été déterminé en analysant des sels de baryte et de plomb, et il a été trouvé de 3412.2.

L'acide métaoléique forme avec les bases des sels qui sont presque toujours acides : ces sels sont décomposés par les différens dissolvans, à peu près de la même manière que les métamargarates.

L s de potasse de soude et d'ammoniaque

sont les seuls sels solubles dans l'eau, et ne cristallisent que très difficilement.

J'ai dit précédemment que les acides sulfomargarique et sulfoléique, qui ne donnaient plus depuis long-temps de dépôts d'acides métamargarique et métaoléique, pouvaient être décomposés par une ébullition de quelques minutes, et donnaient 2 acides que j'ai nommés acide hydromargarique et hydroléique.

Acides hydromargarique et hydroléique.

§ VII.

Il est très facile d'opérer une séparation complète de ces 2 acides, en profitant de leur inégale solubilité dans l'alcool froid; l'acide hydromargaritique est fort peu soluble dans ce véhicule, tandis qu'au contraire l'acide hydroléique s'y dissout presque en toutes proportions.

On divise donc préalablement dans un mortier le mélange des 2 acides, puis on le traite par de l'alcool à 36°, qui laisse après plusieurs traitemens l'acide hydromargaritique presque pur. Toutefois, pour l'amener à un état de pureté absolue, il faut le faire cristalliser plusieurs fois dans l'alcool. Quant à l'acide hydroléique, on le précipite par l'eau de sa dissolution alcoolique, et on le débarrasse de l'acide hydromargaritique qu'il contient, en le soumettant pendant long-temps à une température de quelques degrés au dessous de zéro. Purifié comme je l'ai indiqué, l'acide hydromargaritique jouit des propriétés suivantes.

Acide hydromargaritique.

Il est solide, parfaitement blanc, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther; il cristallise alors en prismes romboïdaux, qui présentent une assez grande dureté. Quand cet acide est bien cristallisé, il diffère par son aspect des acides gras connus. Son point de fusion a été trouvé de 68°. Cet acide m'a présenté la composition suivante :

	I.	II.
Matière...........	0,227	0,204
Eau.............	0,250	0,227
Acide carbonique.	0,590	0,532

D'où l'on tire la composition en centièmes.

	I.	II.	Atomes.	Théorie.
C.....	71,86	72,1	C^{35}	71,71
H.....	12,22	12,3	H^{73}	12,22
O.....	15,92	15,6	O^{6}	16,07
	100,00	100,0		100,00

J'ai fait fondre l'acide hydromargaritique avec de la litharge, et cette expérience a démontré qu'il perdait un atome d'eau en le combinant avec les bases.

J'ai déterminé la composition de l'acide hydromargaritique anhydre en analysant les sels neutres de plomb et d'argent. Je citerai ici l'analyse d'un sel d'argent.

Sel employé.........	0,319
Acide combiné.......	0,231
Eau	0,254
..de carbonique.....	0,616

La composition en centièmes est alors

		Atomes.		Théorie.
C......	73,73	C^{35}	*C*......	73,93
H......	12,20	H^{71}	*H*......	12,24
O......	14,07	O^{5}	*O*......	13,83
	100,00			100,00

Le poids d'atome a été pris sur les sels neutres d'argent et de plomb, et a été trouvé de 3618.

Dans les hydromargaritates neutres, l'oxigène de l'acide, est à l'oxigène de la base, comme 5 : 1.

L'acide hydromargaritique, soumis à la distillation, s'est décomposé en eau et en acide métamargarique qui est venu se condenser dans le récipient.

Les hydromargaritates solubles, sont ceux de potasse, de soude et d'ammoniaque. Les sels neutres ne cristallisent que très difficilement dans l'alcool; ils sont décomposés en sels acides sous les mêmes influences que les métamargarates, avec lesquels ils ont la plus grande ressemblance.

Avant de passer à l'histoire de l'acide hydroléique, je vais parler de l'acide métamargarique, qui doit être regardé comme une véritable combinaison d'acide métamargarique avec l'acide hydromargaritique.

On peut préparer cet acide en décomposant de l'acide sulfomargarique dans l'eau, et en le purifiant par des cristallisations successives dans l'alcool; ou bien ce qui est plus facile, en mélangeant de l'acide métamargarique avec de l'acide hydromargaritique dans le rapport de leurs poids d'atome. On obtient alors un acide qui diffère par toutes ses propriétés des 2 acides précédens.

Acide hydromargarique.

§ VIII.

Cet acide est blanc, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. Il est beaucoup plus soluble dans l'alcool que l'acide métamargarique et l'acide hydromargaritique, et il se dépose de la dissolution alcoolique en gros mamelons; quand la dissolution est très concentrée, il cristallise quelquefois en très petites aiguilles peu brillantes.

Son point de fusion a été trouvé de 60°.

Quand il a été fondu, et qu'on le laisse refroidir, il cristallise alors en une masse opaque qu'il est impossible de confondre avec l'acide métamargarique fondu, qui, comme je l'ai dit, est presque transparent.

L'acide hydromargarique m'a présenté la composition suivante :

	I.	II.	III.
Matière employée.....	0,264	0,248	0,254
Eau................	0,297	0,285	0,283
Acide carbonique.....	0,705	0,663	0,675

En exprimant la composition en centièmes

	I.	II.	III.	Atomes.		Théorie.
C....	73,82	73,91	73,49	C^{35}	*C*....	73,93
H....	12,46	12,75	12,36	H^{71}	*H*....	12,24
O....	13,72	13,34	14,15	O^{5}	*O*....	13,83
		100,00	100,00			100,00

J'ai préparé des hydromargarates de plomb et d'argent par double décomposition, pour déterminer la composition de l'acide hydromargarique dans les sels.

Je citerai les résultats de ces analyses.

	I.		II.
Sel de plomb....	0,290	Sel d'argent.....	0,294
Acide combiné ..	0,222	Acide combiné...	0,241
Eau...........	0,257	Eau...........	0,278
Acide carbonique	0,605	Acide carbonique	0,655

Composition en centièmes :

	I.	II.	Atomes.		Théorie.
C.....	75,2	75,14	C^{35}	*C*....	75,14
H.....	12,8	12,80	H^{70}	*H*....	12,27
O.....	12,0	12,06	$O^{4\,1/2}$	*O*....	12,59
	100,0	100,00			100,00

On voit que d'après les analyses, l'acide hydromargarique ne perdrait qu'un demi-atome d'eau en se combinant aux bases.

Mais quand on prend de l'acide hydromargarique, et qu'on le fait fondre sur de la litharge avec précaution, la quantité d'eau qu'il perd est représentée alors par un atome, il faut donc admettre que les sels préparés par double décomposition se précipitent avec $\frac{1}{2}$ atome d'eau.

Ce demi-atome d'eau, que les hydromargarates retiennent, ne peut pas être enlevé par la dessication, il faut pour l'éliminer, faire chauffer les sels avec un excès de base; dans ce cas, le demi-atome d'eau disparaît et est

remplacé par un demi-atome de base ; ce sont des sels sesquibasiques qu'on obtient dans ce cas.

Je pense, d'après cela, que l'acide hydromargarique se comporte comme l'acide phosphorique dans certaines circonstances, qui peut, comme on le sait depuis les belles recherches de M. Graham, former des sels particuliers, dans lesquels l'eau joue véritablement le rôle de base.

On peut, du reste, former directement des hydromargarates neutres, dans lesquels l'acide ne se trouve saturé que par la base, et qui donnent alors la véritable composition de l'acide hydromargarique anhydre ; ce sont les hydromargarates de baryte et de chaux.

La véritable composition de l'acide hydromargarique anhydre est $C^{35}\ H^{69}\ O^{4}$.

Le poids d'atome de l'acide hydromargarique, doit être représenté par 3505,8.

Dans les hydromargarates neutres, l'oxigène de la base est à l'oxigène de l'acide comme 1 : 4.

L'acide hydromargarique se comporte avec la potasse et la soude absolument de la même manière que l'acide métamargarique. Quand on le traite par un excès de potasse, et qu'on reprend le sel par l'alcool, on obtient un sel qui n'est autre qu'un bihydromargarate de potasse, qui est formé de 2 atomes d'acide, 1 atome de base et 1 atome d'eau.

Ce sel cristallise en petits mamelons dans l'acool et l'éther, et exerce sur le tournesol en dissolution dans l'alcool, une réaction acide.

Il est décomposé par l'alcool et par l'eau de la même man[illegible] le bimétamargarate de potasse. Quand on

le dissout dans 500 parties d'alcool, et qu'on met dans la dissolution de petites quantités d'eau, on précipite de l'acide hydromargarique pur.

L'hydromargarate neutre de potasse se prépare en faisant fondre l'acide avec un grand excès de potasse, et en reprenant par de petites quantités d'alcool.

Il se dépose alors de la dissolution alcoolique sous forme de gelée transparente.

Les autres hydromargarates sont insolubles dans l'eau.

L'acide hydromargarique, soumis à la distillation, est décomposé et ramené à l'état d'acide métamargarique. Je citerai ici l'analyse d'un acide provenant de l'acide hydromargarique parfaitement pur, et qui a été entièrement transformé par la distillation en acide métamargarique fusible à 50°.

Il s'est formé pendant la distillation des quantités très notables d'eau.

Matière	0,266
Eau	0,300
Acide carbonique	0,731

Ce qui donne pour la composition en centièmes

		Théorie.
C	75,98	75,109
H	12,51	12,262
O	11,51	12,629
	100,00	100,000

Cette transformation est assez curieuse, en ce qu'elle prouve bien la filiation qui existe entre les 3 acides métamargarique, hydromargarique et hydromargaritique,

puisque les deux derniers donnent par la distillation de l'acide métamargarique.

Acide hydroléique.

§ IX.

Cet acide, purifié comme je l'ai indiqué, est toujours un peu coloré ; il est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther ; il a souvent une légère odeur aromatique lorsqu'il n'a pas été purifié.

Il m'a présenté la composition suivante à l'état hydraté.

	I.	II.
Matière employée.......	0,246	0,242
Eau..................	0,262	0,260
Acide carbonique.......	0,658	0,651

En exprimant cette composition en centièmes,

	I.	II.	Atomes.		Théorie.
C.....	73,9	74,38	C^{35}	*C*.....	74,47
H.....	11,8	11,92	H^{66}	*H*....	11,62
O.....	14,3	13,70	O^{5}	*O*.....	13,91
	100,0	100,00			100,00

J'ai préparé des hydroléates par double décomposition, et je leur ai trouvé la composition suivante :

I.		II.	
Sel d'argent	0,219	Sel de plomb	0,245
Acide combiné...	0,175	Acide combiné....	0,218
Eau.............	0,197	Eau	0,233
Acide c[illegible]ique.	0,478	Acide carbonique..	0,594

D'où la composition en centièmes,

	I.	II.	Atomes.	Théorie.
C.....	75,5	75,33	C^{35}	75,9
H.....	12,4	11,86	H^{64}	11,3
O.....	12,1	12,81	$O^{4\,1/2}$	12,8
	100,0	100,00		100,0

D'après ces analyses, qui m'ont présenté du reste de grandes difficultés à cause de l'état sirupeux des sels, on voit que l'acide hydroléique ne perdrait qu'un demi-atome d'eau en se combinant avec les bases.

Mais j'ai reconnu que ces sels, comme les hydromargarates, se précipitaient avec un demi-atome d'eau, et que l'acide hydroléique perdait 1 atome d'eau en se combinant avec les bases.

J'ai constaté cette perte en chauffant l'acide avec de la litharge.

La véritable composition de l'acide hydroléique est donc $C^{35}\,H^{69}\,O^{4}$.

Son poids d'atome a été trouvé égal à 3468,4.

Les hydroléates ont les plus grandes analogies avec les métaoléates; ceux qui sont solubles ne cristallisent qu'avec grande difficulté.

§ X.

L'acide hydroléique, soumis à la distillation, est décomposé de la même m[illegible]ère que l'acide métaoléique; ce que j[illegible]'un se[illegible] conséquent applicable à [illegible]

Quand on distille l'acide hydroléique avec précaution, et qu'on a le soin de condenser les produits au moyen d'un mélange réfrigérent, on obtient dans le récipient une couche huileuse qui surnage un peu d'eau.

Pendant le cours de l'opération, il se dégage de l'acide carbonique pur.

La couche huileuse est principalement formée de 2 carbures d'hydrogène liquides, qui ont la même composition élémentaire que le gaz oléfiant, mais qui sont autrement condensés; l'un bout à 55° et l'autre vers 110°.

J'ai nommé le premier *oléène* et le second *élaène*.

Je pense que les 2 corps se produisent dans presque toutes les distillations de corps gras.

Telle est la marche que j'ai suivie pour opérer leur séparation.

Je commence d'abord par distiller la couche huileuse à une température de 130°. Par cette première opération, je sépare l'oléène et l'élaène de l'huile empyreumatique, dont on ne peut empêcher la formation, et qui ne distille pas à 130°.

J'agite alors la partie qui a passé à la distillation, avec une dissolution étendue de potasse, pour la débarrasser de quelques traces d'acide gras volatils qui l'accompagnent toujours; puis je la laisse séjourner pendant plusieurs jours sur du chlorure de calcium.

Quand on a débarrassé le mélange des deux carbures d'hydrogène, des matières étrangères avec lesquelles ils se trouvent mélangés, il faut enfin séparer l'oléène d'avec l'élaène.

Pour y parvenir, le seul moyen à employer est de mettre à profit l[illegible]nce qui existe entre leurs points d'ébullition.

Les personnes qui se sont occupées de l'étude des corps volatils, concevront, je pense, toutes les difficultés que j'ai dû éprouver pour obtenir une séparation complète des deux carbures d'hydrogène ; il y avait une différence de près de 50° entre leurs points d'ébullition, et cependant le premier passait toujours à la distillation avec des traces du second qu'il était souvent impossible d'enlever.

Cependant je dois dire qu'avec des précautions, c'est-à-dire en distillant une assez grande quantité d'oléène, ne recueillant que les premières parties qui passaient, puis en redistillant plusieurs fois les premiers produits obtenus, il m'a été possible d'avoir de l'oléène tout-à-fait débarrassé d'élaène.

Avant de l'examiner, je l'ai laissé d'abord en contact avec du chlorure de calcium, puis ensuite avec du potassium ; j'ai reconnu qu'il n'était pas nécessaire de le distiller sur ce métal.

Oléène.

§ XI.

L'oléène est blanc, liquide, plus léger que l'eau, très fluide, d'une odeur comme arsénicale, qui est à la fois pénétrante et nauséabonde ; très inflammable, brûlant avec une flamme blanche qui a souvent quelque chose de verdâtre ; il est à peine soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther.

Son point d'ébullition a été trouvé de 55°.

Il paraît exercer sur l'économie une action délétère ; des oiseaux qui avaient respiré pendant quelques temps sa vapeur, sont tombés morts.

Son analyse a donné les nombres suivans :

Matière employée....	0,208
Eau................	0,276
Acide carbonique....	0,645

	Centièmes.	Atomes.		Théorie.
C......	85,74	*C*	*C*.....	85,95
(1) *H*.....	14,72	H^8	*H*.....	14,05
	100,46			100,00

La densité de vapeur a été prise par le procédé de M. Dumas.

Je citerai les résultats d'une expérience :

Ballon plein d'air	46,540
Ballon après l'expérience.....	46,809
Capacité du ballon..........	180^{cc},8
Air restant................	3^{cc}
Pression..................	0^{m},771
Température de l'air	14°,5
Température du bain.......	100°

En calculant la densité de vapeur d'après ces données, on trouve qu'elle est représentée par 2,875.

(1) Dans l'analyse des deux carbures d'hydrogène, j'ai toujours obtenu trop d'hydrogène, parce que la grande volatilité de ces corps m'oblige 'oxide de cuivre un peu froid.

En admettant que le volume de l'oléène fût $C^3 H^6$, la densité calculée serait 2,942 ; en représentant l'atome de l'oléène par 4 volumes, la formule de ce corps serait $C^{12} H^{24}$.

J'ai pris d'autres densités de l'oléène, et je les ai souvent obtenues un peu trop fortes. Cela tenait à des traces d'élaène qu'il est toujours difficile d'enlever.

L'oléène se combine à froid avec le chlore et forme un chlorure liquide, que je n'ai pas pu encore étudier convenablement, parce qu'il ne m'a pas été possible de me procurer d'assez grandes quantités d'oléène parfaitement pur.

Je parlerai tout à l'heure du chlorure d'élaène qui a de grandes analogies avec le chlorure d'oléène.

Elaène.

§ XII.

L'élaène, pour être entièrement débarrassé d'oléène, doit avoir été exposé pendant long-temps à une température de 100°; puis ensuite distillé plusieurs fois. Il retient de petites quantités d'une huile empyreumatique, qu'on ne peut pas toujours enlever par des distillations simples ; il faut, pour y parvenir, distiller l'élaène sur de la potasse, qui fixe alors l'huile empyreumatique.

Ainsi purifié, l'élaène évaporé spontanément sur une lame de verre, ne doit plus laisser de trace huileuse.

L'élaène est blanc, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, mais cependant l'alcool le dissout

moins facilement que l'oléène. Il a une odeur pénétrante qui diffère un peu de celle de l'oléène. Il brûle avec une belle flamme blanche ; il bout vers 110°; il est plus léger que l'eau ; l'acide sulfurique ne paraît pas exercer d'action sur lui.

Il m'a présenté la composition suivante :

Matière employée ...	0,201
Eau	0,265
Acide carbonique....	0,621

	Centièmes.	Atomes.		Théorie.
C......	85,42	*C*	*C*.....	85,95
H......	14,63	H^2	*H*.....	14,05
	100,05			100,00

J'ai pris la densité de vapeur. Je citerai les nombres que j'ai obtenus.

Ballon plein d'air	45,756
Ballon après l'expérience	46,261
Capacité du ballon......	196cc
Température de l'air....	16°
Température du bain...	148°
Pression..............	0m,772

En représentant le volume par $C^{4,5} H^9$, et par conséquent quatre volumes par $C^{18} H^{36}$, la densité calculée donnerait le nombre 4,156, et l'expérience que je viens de citer a donné 4,488.

Je citerai une autre densité de vapeur prise sur de l'élaène vec le plus grand soin.

Poids du ballon plein d'air........	49,406
Poids du ballon après l'expérience.	49,728
Capacité du ballon	162^{cc},3
Air restant dans le ballon........	14^{cc},85
Température du bain.............	135°,5
Température de l'air............	20°
Pression......................	0^{m},758

On déduit de cette expérience le nombre 4,071 qui représente la densité de la vapeur.

L'élaène se combine à froid avec le chlore, et forme un chlorure liquide : j'ai préparé ce chlorure en faisant passer un courant de chlore dans l'élaène. La combinaison s'est faite avec un grand dégagement de chaleur : j'avais introduit l'élaène dans une cornue tubulée, ce qui m'a permis de distiller le chlorure dans le courant de chlore. Pendant la combinaison, il s'est dégagé de grandes quantités d'acide chlorhydrique.

Ce chlorure, convenablement purifié, est plus lourd que l'eau, il possède une odeur assez agréable, qui ressemble beaucoup à celle de l'huile d'anis ; il brûle avec une flamme verte et fuligineuse.

Il a été trouvé formé de volumes égaux de chlore et d'élaène.

		Détermination du chlore.	
Chlorure d'élaène..	0,238	Chlorure d'élaène.	0,220
Eau..............	0,194	Chlorure d'argent.	0,314
Acide carbonique ..	0,479	Chlore..........	0,077

	Centièmes.	Atomes.		Théorie.
C......	55,64	C^{45}	*C*......	55,4
H.....	9,04	H^{9}	*H*.....	9,0
Cl.....	35,00	*Cl*	*Cl*.....	35,6
	99,68			100,0

Tels sont les produits de la distillation des acides métaoléique et hydroléique.

Il serait très facile, en ajoutant à la composition des deux carbures d'hydrogène une certaine quantité d'eau et d'acide carbonique, dont j'ai constaté la formation, de représenter la composition des acides employés; mais je pense que des formules aussi compliquées que celles dont il faudrait faire usage ici, n'auraient de poids qu'autant qu'elles reposeraient sur l'appréciation exacte de la quantité des corps qui se produisent, ce qu'il m'était impossible de faire

Si comme tout porte à le croire, les acides gras dont je viens d'étudier la distillation, soumis à une température beaucoup plus élevée, donnaient naissance aux carbures d'hydrogène gazeux, qui se forment dans la décomposition de l'huile, à une température rouge, il ne serait pas sans intérêt de voir un même corps former des carbures d'hydrogène isomériques, mais dont la condensation varie avec la température à laquelle il ont pris naissance.

§ XIII.

Enfin, on se rappelle que dans le commencement de ce Mémoire, j'ai adm s que les acides sulfomargarique et su[illegible] ient formés d'acide sulfurique et d'acide

gras : il me reste à parler des expériences qui m'ont permis de faire cette hypothèse.

J'ai dit qu'il m'avait été impossible d'analyser les acides sulfomargarique et sulfooléique qui provenaient de l'action directe de l'acide sulfurique sur l'huile, parce que les acides ne pouvaient jamais être convenablement séparés.

Mais j'ai reconnu que les acides gras isolés jouissaient de la propriété de se combiner avec l'acide sulfurique et donnaient alors des acides sulfomargarique et sulfooléique, qui présentaient toutes les propriétés des acides formés directement par l'huile.

Les acides gras liquides se combinent immédiatement avec l'acide sulfurique, et forment alors un acide sulfoléique soluble dans l'eau.

Quant aux acides solides, ils se dissolvent bien dans l'acide sulfurique concentré ; mais l'eau les précipite de leur dissolution, et dans ce cas il n'y a pas eu combinaison. Mais quand on fait dissoudre une certaine quantité d'acide solide dans un acide gras liquide, et qu'on traite le mélange par l'acide sulfurique, les deux acides alors se combinent avec l'acide sulfurique et forment deux acides sulfooléique et sulfomargarique.

Il faut donc admettre que lorsque un acide gras solide est en dissolution dans un acide gras liquide, il se trouve là dans un état particulier de division qui fait que la combinaison s'effectue avec plus de facilité.

Quand on traite par l'acide sulfurique les acides oléique, hydroléique et métaoléique, ils se combinent immédiatement : la combinaison se fait même avec dégagement de chaleur.

Les acides qui en résultent sont tous solubles dans l'eau, mais sont rendus insolubles par la présence d'un excès d'acide sulfurique ; ils sont décomposés à la longue par l'eau froide, mais instantanément par l'eau bouillante; les acides gras se régénèrent dans ce cas.

Ces acides forment, avec la potasse, la soude et l'ammoniaque, des sels solubles dans l'eau et l'alcool ; les autres sels sont insolubles.

J'ai analysé un sel de baryte qui avait été fait avec un acide provenant de la combinaison de l'acide métaoléique avec l'acide sulfurique ; cet acide sulfooléique était formé de 1 atome d'acide sulfurique et de 2 atomes d'acide métaoléique ; il est très probable que les autres acides sulfooléiques sont composés de la même manière.

Du reste, je compte donner très prochainement l'étude complète des corps qui se forment en faisant réagir l'acide sulfurique sur les acides gras, et des produits de leur décomposition dans l'alcool.

Je ne voulais dire ici que quelques mots sur leur composition, pour faire comprendre les réactions qui précèdent (1).

En terminant ce Mémoire, je désire témoigner à

---

(1) J'ai tout lieu de penser que les expériences que je viens de décrire dans ce travail pourraient trouver une application utile dans la fabrication des bougies stéariques. En effet j'ai déjà dit précédemment que l'huile d'olive traitée par l'acide sulfurique m'avait donné 60 pour 100 d'acide parfaitement blanc et solide. On conçoit que cette opération serait de la plus grande économie, car l'acide sulfurique employé n'est pas perdu et peut se régénérer presque indéfiniment. Il est évident qu'on ne pourrait pas opérer sur de l'huile d'olive qui revient à un prix trop élevé, mais tous les corps gras se comportent à peu

M. Chevreul toute ma reconnaissance pour les bons conseils qu'il a bien voulu me donner, et qui ont contribué à rendre mon travail un peu moins incomplet.

Sur l'Acide Oléique et l'Acide Élaïdique,

PAR M. AUG. LAURENT,

Ancien élève des Mines.

Depuis long-temps j'ai essayé de faire rentrer l'acide oléique dans ma théorie des radicaux dérivés. Il m'a été impossible d'obtenir des rapports assez simples, même en supposant dans cet acide 2 ou 3 atomes d'hydrogène de plus ou de moins que M. Chevreul n'en a trouvé. En l'écrivant ainsi : $C^{140} H^{120} + O^5$, on aurait le rapport de 7 à 6 dans le radical ; mais j'ai avancé dans un autre mémoire qu'aucun acide ne pouvait être représenté par l'hydrogène carboné qui lui a donné naissance, plus de l'oxigène en excès, et qu'il fallait toujours que cet hydrogène carboné eût perdu par substitution une partie de son hydrogène. Donc, si on admettait le rapport de 7 à 6, il faudrait supposer que l'acide oléique a pour formule $C^{140} H^{118} O + O^4$.

Cette formule, traduite en poids, différerait trop peu

---

près de la même manière avec l'acide sulfurique. Je pense qu'il ne serait pas sans intérêt de tenter quelques expériences industrielles dans cette direction.

du résultat de l'analyse pour ne pas l'admettre, si d'ailleurs les rapports étaient assez simples. Mais d'un autre côté, je trouvais qu'il y avait trop d'oxigène au delà du radical; car, dans tous les acides organiques, je n'ai admis jusqu'à présent que 1,2 ou 3 atomes d'oxigène en excès pour acidifier.

Parmi toutes les hypothèses possibles, celle qui me parut être la plus probable, fut celle qui consistait à faire dériver l'acide oléique du radical fondamental C^{140} H^{140} qui appartient aux acides stéarique et margarique, et de lui attribuer pour formule C^{140} H^{132} $O^{4} + O$, formule qui, pour l'hydrogène, s'éloigne le moins de l'analyse, et qui cependant renferme 12 atomes d'hydrogène de plus que M. Chevreul n'en a trouvé.

J'ai été plus d'un an avant de me décider à refaire l'analyse de cet acide. J'étais toujours arrêté par la crainte de ne pouvoir rien changer aux travaux si consciencieux du chimiste qui a étudié avec tant de supériorité les corps gras. Cependant cette analyse était une pierre de touche pour ma théorie, et je pensais que si j'obtenais le résultat prévu, je serais amplement dédommagé de mes peines.

J'ai préparé à diverses reprises et de plusieurs manières de l'acide oléique. Je ne parlerai pas des essais que j'ai faits pour me procurer cet acide dans un état de pureté parfait; essais qui m'ont prouvé que l'acide huileux de toutes les oléines n'est pas de l'acide oléique pur. C'est ainsi, par exemple, que j'ai vu que l'huile de lin, qui est regardée comme un mélange d'acide oléique et de quelques centièmes d'acide margarique, renfermait un acide liquide qui se comportait à la distillation dans le

vide autrement que l'acide oléique des graisses, ou plutôt comme un mélange d'acide oléique avec une autre substance tout-à-fait différente.

J'en revins au procédé indiqué par M. Chevreul; je fis l'acide oléique avec de la graisse de porc; mais afin d'être plus certain de sa pureté je le distillai dans le vide, et je ne recueillis que les deux premiers tiers. Je le mis ensuite dans la glace pendant 24 heures; au bout de ce temps il ne s'était pas déposé de traces d'acides solides.

J'en fis l'analyse en prenant toutes les précautions pour obtenir le minimum d'eau. Je desséchai d'abord le tube à analyse en le chauffant et en y faisant passer un courant d'air sec; j'y introduisis l'oxide de cuivre à la température de 140 à 150°, et lorsque la combustion fut terminée j'aspirai dans le tube de l'air qui avait passé sur de la potasse fondue. Voici les résultats que j'ai obtenus.

0,293 d'acide oléique ont donné :

I.	0,818 d'acide carbon.	Carbone	0,226183	77,19
	0,322 d'eau........	Hydrog.	0,035742	12,20
		Oxigène	0,031075	10,61
			0,293000	100,00

0,311 d'acide oléique.

II.	0,870 d'acide carbon.	Carbone	0,240561	77,35
	0,345 d'eau........	Hydrog.	0,038295	12,31
		Oxigène	0,032144	10,34
			0,311000	100,00

III. Dans laquelle l'acide carbonique a été perdu, a donné sur 0,333 d'acide oléique 0,370 d'eau ren-

fermant 0,04107 d'hydrogène; ou 12,33 pour cent.

Ces nombres conduisent à la formule suivante :

		Calculé.	Trouvé.
C^{140}........	5350,8	77,53	77,27
H^{136}........	848,6	12,30	12,28
O^{7}........	700,0	10,17	10,45
	6899,4	100,00	100,00

Si de cette formule on retranche 4 atomes d'eau, il restera pour l'acide oléique anhydre $C^{140} H^{132} O^{4} + O$; c'est-à-dire exactement ce que j'avais prévu.

Je pourrais apporter d'autres preuves à l'appui de cette formule ; mais mes recherches n'étant pas terminées, je me contenterai de donner la composition de l'acide élaïdique qui, comme l'on sait, s'obtient avec l'acide oléique et l'acide nitreux.

J'ai préparé cet acide avec l'huile d'olive, suivant la méthode qui a été indiquée par M. F. Boudet ; mais j'ai employé un peu plus de nitrate de mercure que ce chimiste n'en indique. J'ai purifié l'acide élaïdique par plusieurs cristallisations dans l'alcool, après en avoir séparé l'acide margarique à l'état de bimargarate de soude, et j'ai pris son point de fusion en notant la température à laquelle il commençait à se solidifier. Le thermomètre marquait 42°, et tant qu'il est resté de l'acide fondu, la température n'a pas varié d'un demi-degré.

Je l'ai fait fondre dans un creuset, puis je l'ai laissé se c[illegible] à moitié, et j'ai décanté la partie liquide. J'ai

pris successivement le point de fusion de la première et de la seconde partie, et je n'y ai pas trouvé la plus légère différence. Les cristaux obtenus par la fusion et la décantation sont transparens, nacrés, et ils ont la forme de lames qui appartiennent au système prismatique à bases rectangulaires; mais les bases sont remplacées par deux facettes qui se coupent sous un angle obtus, de sorte que les cristaux ont l'apparence de tables hexagonales alongées.

L'acide margarique, cristallisé dans les mêmes circonstances, donne des lames qui appartiennent peut-être au même système, mais les bases sont remplacées par deux facettes qui font entre elles un angle très aigu et donnent au cristal la forme d'une table rhomboïdale.

L'analyse de l'acide élaïdique a été faite avec les mêmes précautions qu'avec l'acide oléique; en voici les résultats :

	0,300 d'acide élaïdique.			
I.	0,830 d'acide carboniq.	Carbone	0,2295	76,49
	0,334 d'eau..........	Hydrog.	0,0371	12,37
		Oxigène	0,0334	11,14
			0,3000	100,00
	0,300 d'acide élaïdique.			
II.	0,828 d'acide carboniq.	Carbone	0,22895	76,31
	0,329 d'eau..........	Hydrog.	0,03652	12,17
		Oxigène	0,03453	11,52
			0,30000	100,00

0,495 d'élaïdate de soude sec, puis fondu, ont donné, par l'acide hydrochlorique 0,048 de chlorure de sodium,

ce qui fait 9,701 de chlorure pour 100 parties de sel, ou 5,174 de soude renfermant 1,320 d'oxigène.

0,7165 d'acide élaïdique chauffé avec 10 grammes d'oxide de plomb, ont perdu 0,024, ce qui correspond à 3,36 parties d'eau sur 100 parties d'acide; ces 3,36 renferment 2,98 d'oxigène.

L'analyse de l'acide élaïdique conduit à la formule suivante :

		Calculé.	Trouvé.
C^{140}......	5350,8	76,446	76,40
H^{136}......	848,6	12,122	12,27
O^{8}.......	800,0	11,432	11,33
	6999,4	100,000	100,00

Si nous en retranchons 4 atomes d'eau, il restera pour la formule de l'acide élaïdique anhydre $C^{140} H^{132} O^{4} + O^{2}$.

$C^{140} H^{132} O^{6} + H^{4} O^{2}$ étant celle de l'acide hydraté, 100 parties d'acide devraient renfermer 3,21 d'eau; j'en ai trouvé 3,36.

100 parties d'élaïdate de soude, d'après la formule ($C^{140} H^{132} O^{6} + O Na$), devraient renfermer 5,44 de soude; et d'après la formule ($C^{140} H^{132} O^{6} + O Na + H^{2} O$), 5,33, j'en ai trouvé 5,174.

M. Boudet, qui s'est contenté de prendre le poids atomique de cet acide, a trouvé qu'il renfermait la même quantité d'eau que je viens d'indiquer, mais qu'il saturait une quantité double de base. Aurais-je opéré sur un bi-elaïdate de soude? C'est ce que je ne saurais dire. Cependant j'ai préparé ce sel en saturant l'acide élaïdique par un excès de carbonate de soude, et en dissolvant l'élaïdat [illegible] alcool pour le faire cristalliser. Après

l'avoir long-temps desséché, je l'ai fondu ; par le refroidissement, il s'est solidifié en une masse cristalline, formée de petites sphères radiées. Quoi qu'il en soit, les résultats de ces expériences conduisent aux formules suivantes :

1° Dans l'hypothèse où j'aurais opéré sur un élaïdate neutre,

Acide anhydre.. $(C^{140} H^{132} O^4 + O^2)$
Acide hydraté.. $(C^{140} H^{132} O^4 + O^2) + H^4 O^2$
Elaïdate de soude $(C^{140} H^{132} O^4 + O^2) + NaO + ?H^2O$

2° Dans l'hypothèse où j'aurais opéré sur un biélaïdate,

Acide anhydre..... $(C^{70} H^{66} O^2 + O)$
Acide hydraté ..... $(C^{70} H^{66} O^2 + O) + H^2 O$
Biélaïdate de soude.. $2(C^{70} H^{66} O^2 + O) + NaO + H^2O$
Elaïdate neut. (Boud) $(C^{70} H^{66} O^2 + O) + NaO$

Si l'acide élaïdique renferme 132 atomes d'hydrogène, il est évident que l'acide oléique ne peut en renfermer moins, car il est impossible de supposer que ce dernier absorbe de l'hydrogène sous l'influence d'un corps oxidant ou déshydrogénant comme l'acide nitreux.

La formation de l'acide élaïdique s'explique très facilement ; on voit, d'après sa formule, que l'acide oléique n'a fait qu'absorber 1 atome d'oxigène pour lui donner naissance.

En comparant les formules des acides gras, on voit qu'il existe entre ces corps des rapports communs qui donnent un nouvel appui à ma théorie. On trouve en effet,

Radical fondamental.....	$C^{140} H^{140}$
Acide stéarique.......	$C^{140} H^{134} O^{5} + O^{2}$
Acide oléique.........	$C^{140} H^{132} O^{4} + O$
Acide élaïdique.......	$C^{140} H^{132} O^{4} + O^{2}$
Acide margarique.....	$C^{70} H^{67} O^{5/2} + O^{5/2}$

Note sur les causes de la Coloration en Rouge des Marais salans;

Par M. Payen.

On sait, dit M. Payen, que dans les marais salans, où l'eau de la mer est soumise à l'évaporations pontanée, on est averti de l'époque où le sel va commencer à se déposer par l'apparition d'une légère écume rouge. Une teinte rouge se remarque aussi dans le sel qu'on vient de réunir en monceaux, et ce sel exhale alors une odeur comparable à celle des violettes : odeur qui paraît être due à la même substance colorante et qui est agréable, lorsque la masse d'air ambiant est assez grande pour atténuer l'odeur putride qui l'accompagne.

Quelle est la cause de cette coloration ? Est-elle due à des matières organiques ou inorganiques, à des plantes ou à des animaux ? C'est ce qu'on ne paraît pas avoir encore déterminé. Pour éclaircir cette question, M. Payen, d'après l'invitation de M. Dumas, a visité la saline de

Marignane, et voici quels ont été les résultats des ses observations :

L'eau de la mer, introduite d'abord dans un très vaste bassin que forment des murs glaisés, dépose une grande partie des matières terreuses en suspension, divers débris d'animaux et de végétaux, ainsi que plusieurs de ces êtres vivans.

A l'aide de vannes ou de bondes et de canaux, on fait passer l'eau de mer successivement dans plusieurs réservoirs que séparent des murs argileux.

Cette eau s'épure graduellement en même temps qu'elle se concentre de plus en plus, en sorte que les corps étrangers, observés dans le premier bassin, où la densité est d'un degré, ne s'aperçoivent plus dans les autres réservoirs, et que jusqu'à ceux où l'aréomètre de Baumé marque 15°, la limpidité de l'eau est complète; on n'y découvre aucun corps flottant ou suspendu; seulement une certaine quantité de vase reste ordinairement au fond.

Au delà de ce terme, et surtout près du 20e degré, la solution est encore limpide, mais on peut découvrir, de distance en distance, entre deux eaux, des parties nuageuses, grisâtres ou d'un gris verdâtre, qui, examinées de près, laissent distinctement voir une nombreuse population de petits animaux nageant avec une extrême vivacité.

Dans les bassins suivans des salines, l'eau augmente encore de densité, et, un peu avant qu'elle n'ait atteint le terme de 25°, tous les petits crustacés, devenus rougeâtres, arrivent à la superficie de la solution et forment une écume rouge dans laquelle se confondent leurs par-

ties bientôt désagrégées, qui répandent aux alentours l'odeur caractéristique en question. Aucune autre substance ne paraît concourir à la production de ce double phénomène.

Les dernières pluies ayant augmenté les eaux contenues dans les *tables* et les réservoirs, étendirent à 10° les solutions rapprochées déjà à près de 20°, et formèrent en outre une 2e couche surnageante d'eau plus légère et moins salée; les diverses troupes de nos petits animaux se tenaient en général dans la couche inférieure.

En plongeant au milieu de leur troupe un flacon renversé plein d'air; et le retournant alors, il fut facile d'en prendre une centaine environ; quelques uns de ceux qui portaient des œufs furent pêchés à part et rapprochés de la superficie du liquide.

J'eus grand soin, pendant le reste de la durée de mon voyage, c'est-à-dire du 25 octobre au 1er novembre, de préserver le flacon de trop fortes secousses et de la gelée; plusieurs fois, chaque jour, je le débouchai, afin de renouveler l'air, qui contractait promptement une odeur assez forte au dessus de la solution : le froid et le défaut d'air parurent, à plusieurs reprises, engourdir les animaux, et les circonstances contraires les ranimer.

A mon arrivée, la petite colonie était bien portante, à quelques individus près; cependant tous étaient moins agiles et présentaient leur tube digestif à demi vidé et diaphane; une teinte légèrement rosâtre dominait parmi eux et l'on apercevait quelques points plus rouges.

Je m'empressai de rendre compte à M. Dumas des observations précédentes, de lui montrer l'échantillon que

j'avais rapporté et de le partager avec M. Audouin, qui voulut bien me promettre une description et la détermination exacte de l'espèce des petits habitans de nos salines, bien qu'il ne doutât pas dès lors que ces animaux ne fussent des crustacés de l'ordre des branchiopodes très voisins du genre branchipe.

De mon côté, je m'occupai d'observer sur eux l'influence des solutions de sel à plusieurs degrés de concentration et de quelques autres réactifs.

Je répartis mon échantillon dans quatre solutions de sel marin brut, faites à l'eau de rivière et marquant, pour la température de 16° centig., 10°, 15°, 20° et 23° à l'aréomètre de Baumé. Voici ce qui passa relativement à chacune d'elles.

La solution à 10° fut séparée en deux parties; dans l'une, on suspendit une parcelle de mie de pain, et dans l'autre, un très petit morceau de chair musculaire; les petits animaux s'approchèrent fréquemment de ces substances : ceux qui restèrent le plus long-temps, ou constamment sur la chair, devinrent moins actifs, plusieurs moururent. La solution fut renouvelée et la viande remplacée par une miette de pain; ceux qui étaient languissans reprirent alors en partie leur vivacité. Le lendemain, on changea la solution : elle fut remplacée par un mélange de 33 solutions de sesquicarbonate de soude et 70 solution de chlorure de sodium. L'une et l'autre à 10° de l'aréomètre et filtrées, contenaient toujours la parcelle de pain; les petits animaux y reprirent graduellement des mouvemens plus rapides et se conservèrent dans

le même état de santé pendant 48 heures sans renouvellement du liquide.

L'autre solution à 10° (qui contenait le pain) commença à se troubler et à devenir très légèrement acide au bout de 24 heures; tous les individus qu'elle contenait devinrent moins vifs, et la plupart restèrent près de la superficie : on changea le liquide et la santé parut revenir dans toute la petite population. Les mêmes soins et les mêmes phénomènes se reproduisirent le jour suivant; le conduit digestif resta, pour tous les individus, en grande partie vide; on parvint à le faire remplir, en ajoutant quelques gouttes de carbonate alcalin qui troublèrent l'eau salée.

La solution à 15°, renouvelée chaque jour, soit avec le pain soit avec la chair musculaire, employée successivement, entretint mieux que les précédentes l'activité de ses habitans; cependant, le quatrième jour, ceux-ci devinrent moins vifs; le plus grand nombre restaient à la superficie; leur tube digestif était en grande partie vidé; en alcalisant faiblement le liquide, on les ranima très sensiblement. Au bout de 24 heures, on les sépara en deux flacons, dans l'un desquels la solution fut étendue à 3°, et une petite lamelle de gélatine fut ajoutée à tous deux; on l'y laissa pendant trois jours, en renouvelant trois fois les deux solutions; les petits animaux vinrent fréquemment se frotter sur les lamelles gonflées; ils se maintinrent en bon état et sont vifs jusqu'aujourd'hui.

Dans la solution à 20°, presque tous les individus restèrent très agissans pendant deux jours; le troisième quelq[illegible]urent; les autres s'étaient beaucoup

ralentis dans leurs mouvemens et flottaient à la superficie. On les ranima en alcalisant, puis filtrant le liquide; on n'y ajouta d'ailleurs aucun corps solide qui pût les alimenter. Le lendemain, ils retombèrent dans le même état de prostration; vus au microscope, ils étaient complétement diaphanes; leur tube digestif était en grande partie rempli de gaz; on les ranima encore, en changeant le liquide, mais plusieurs moururent successivement après avoir quelque temps flotté à la superficie, et tous les autres succombèrent dans les 24 heures suivantes.

Tous ceux de nos petits crustacés qui, retirés des liquides salés, furent placés dans de l'eau douce, y moururent au bout de deux à quatre jours.

La solution à 23° rendit très pénibles les efforts que tous les individus faisaient pour gagner le fond, où on leur avait, comme aux autres, ménagé un peu d'ombre.

24 heures après, tous languissaient à la superficie, où ils moururent successivement; leur couleur rougeâtre et leur transparence avaient augmenté: le surlendemain, la plupart étaient tombés au fond du vase où ils prirent, peu à peu, une teinte brune.

Le fait qui précède montre comment, avant le terme de l'évaporation où le sel se précipite, c'est-à-dire de 23 à 25°, les eaux des marais salans doivent se recouvrir de l'écume rouge observée. On pourra conclure des autres expériences ci-dessus, que l'alcalinité des eaux est favorable aux petits crustacés en question, et que ceux-ci supportent aisément la présence de fortes proportions de chlorure de sodium et de carbonate de soude dans le milieu où ils vivent; qu'enfin, dans les circonstances ordi

naires de leur développement, la rapidité de la concentration des eaux salées leur laisse à peine quelques jours d'existence.

Examen des crustacés rapportés de la saline de Marignane. — Extrait d'une lettre de M. Audouin à M. Payen.

« J'ai examiné le petit animal que vous m'avez remis, et je vous transmettrai bientôt le résultat de mes recherches. Il est évident, comme je vous l'ai dit d'abord, que c'est un crustacé de l'ordre des branchiopodes ; quant à sa détermination spécifique, quoiqu'elle présente plus de difficulté, à cause du peu de soin qu'ont mis en général les naturalistes à décrire et à figurer les crustacés de petite taille, je crois, dès à présent, pouvoir affirmer que c'est ou le *cancer salinus* de Linné ou une espèce très voisine.

« Linné est le premier auteur systématique qui, en 1767, ait mentionné ce crustacé dans la douzième édition de son *Systema naturæ* (*Insecta*, p. 1056); il se trouve, dit-il, dans les salines de Limington en Angleterre. Il cite le docteur *Schlosser*, comme l'ayant récolté dans cette localité.

« Depuis la publication du *Systema naturæ* jusqu'en 1815, époque sur laquelle je reviendrai plus loin, tous les auteurs systématiques reproduisent plus ou moins fidèlement la phrase de Linné, et aucun ne paraît avoir eu l'occasion d'examiner de nouveau l'animal qu'il décrit [illegible]s uns citent le nom de Schlosser, mais d'autres [illegible]le rappeler, et cependant, le docteur

Schlosser ne s'est pas borné à recueillir le petit crustacé, comme on pourrait le supposer d'après la citation de Linné, mais il l'a décrit et figuré. Le naturaliste suédois et tous les naturalistes qui ont écrit jusqu'à nos jours, paraissent avoir ignoré ce fait; il est donc bon de le leur faire connaître, et j'entrerai ici dans quelques détails pour réhabiliter le premier auteur dans ses droits.

« Le docteur Schlosser a consigné ses observations sur le crustacé des salines dans une lettre écrite de Limington à la date du 7 octobre 1755, et qui a paru avec figure dans le numéro de juillet 1756, d'un recueil format in-4°, imprimé à Paris, et ayant pour titre: *Observations périodiques sur la Physique, l'Histoire naturelle et les Beaux-Arts;* par Gautier. Quelques années plus tard, en 1765, Alléon Dulac a réimprimé cette lettre par extrait dans le tome III, et à sa p. 11, de ses *Mélanges d'histoire naturelle* (format in-8°). »

« Je visitais ce matin, dit le docteur Schlosser, les salines qui se trouvent ici le long du bord de la mer, et, après avoir vu tout ce qui regarde la manière de réduire l'eau marine en une lessive extrêmement âcre et saline, je fus frappé d'y découvrir des millions d'insectes les plus agiles du monde. Leur couleur rouge teignait l'eau d'une vaste citerne, d'où on la tire pour la mettre dans des chaudrons. Je ne manquai pas de remplir une bouteille de cette eau et de suivre de mon mieux les opérations de mes insectes dans leur élément chéri. Leur corps n'est qu'un tube cylindrique ou vermiculaire très mince et d'environ un tiers de pouce de longueur. Au bout de ce tube on voit deux petites antennes très fines et assez courtes, et deux yeux noirs, ronds et relevés. Leur place

est à chacun des côtés, et au milieu se trouve une autre petite tache noire qui peut-être sert de troisième œil. Une bouche courbe est placée sous ces yeux, et aplatie contre la poitrine; toutes ces parties composent la tête. Le corps est pourvu de 22 jambes natatoires, qui occupent toute la moitié de la longueur du tube; il y en a 11 de chaque côté, elles sont fort près l'une de l'autre; la plus longue est au milieu, et c'est de là que les autres décroissent insensiblement, en approchant ou de la tête ou de la queue. Cette dernière partie est toute nue, l'anus en fait l'extrémité, et l'on y aperçoit souvent une fente. Outre ces divers organes communs à chacun des individus, il y en a qui ne se trouvent que dans quelques uns, et ceci joint aux actions qui leur sont particulières me paraît constituer la différence entre les mâles et les femelles. Les premiers ont tous entre leur tête et les premières jambes natatoires, deux espèces de bras longs et plats; leurs articulations mettent l'insecte en état de les plier et de les mouvoir presque en tous sens. Les femelles ont sous le ventre, près des dernières jambes natatoires, un sac mou et membraneux, qui par sa transparence permet d'y apercevoir plusieurs œufs; ce sac est communément trois ou quatre fois plus gros que le diamètre du tube. Les individus qui ont cet organe, n'ont jamais les bras dont je vous ai parlé, et ceux qui ont les bras se distinguent d'ailleurs des autres par leur empressement à sauter sur leur dos, dès qu'ils les rencontrent en nageant. Les deux bras leur servent à serrer le sac dont j'ai vu sortir alors plusieurs œufs. Les insectes unis nagent c[illegible]emps ensemble; à peine sont-ils séparés que d[illegible]nt leur place, et jamais je n'ai vu

des insectes de la même espèce unis de cette manière. Je n'ose décider si cette action est un véritable accouplement et si mes insectes à bras sont les mâles ou les accoucheurs des femelles, n'ayant pu, à l'aide d'un très bon microscope, voir autre chose que ce que je viens de vous dire. J'aurais bien souhaité pouvoir conserver une paire de ces insectes dans leur situation favorite; mais ni l'eau fraîche d'une fontaine, ni le vin de Portugal, ni l'esprit-de-vin même n'a pu les faire mourir en moins d'une demi-heure, ni les empêcher de se séparer.

« J'oubliais de vous dire que ces insectes se meuvent avec une prodigieuse vitesse : ils font mille sauts, se culbutent souvent et peuvent nager sur le dos. Les gens qui travaillent aux salines leur donnent le nom de *brine-worms* (ver de saumure); ils m'assurèrent qu'ils y sont en hiver aussi bien qu'en été, mais que si la lessive n'est pas forte, il ne s'y en trouve que peu. Je leur ai demandé si ces vers ne se transformaient point en mouches; mais ils m'ont tous répondu négativement, et parmi tant d'insectes de ce genre que j'ai examinés, je n'en ai vu aucun plus ou moins formé que les autres, ou qui montrât quelque disposition à se métamorphoser. »

« Les détails que je viens de transcrire, poursuit M. Audouin, étaient restés ignorés des naturalistes, qui ne connaissaient le *cancer salinus* que par la description très succincte de Linné, lorsqu'en 1815 M. Thomas Rackett publia dans le tome II des *Transactions de la Société Linnéenne de Londres* (part. 2ᵉ, p. 205) un mémoire sur le *cancer salinus* de Linné qu'il avait observé à Limington, c'est-à-dire dans cette même localité où 60 années avant Schlosser l'avait étudié; et cepen-

dant M. Rackett croyait être le premier à en donner la figure. Cette figure au trait (Pl. 14, fig. 8, 9, 10), qui est moins exacte que celle de Schlosser quant au nombre des pattes, ne lui est pas supérieure pour les autres parties, et elle n'est accompagnée d'aucune autre description que celle de Linné. L'auteur donne quelques détails qui confirment ceux qu'on doit à Schlosser. « Ces petits crustacés se trouvent, dit-il, par myriades dans les réservoirs où l'on dépose la saumure avant de le faire bouillir, et où elle reste une quinzaine de jours exposée au soleil. Ces réservoirs se nomment *clearers*, parce que la liqueur y devient claire; et les ouvriers attribuent en partie cet effet aux mouvemens rapides et continuels du petit crustacé qu'ils nomment *brine-worm*, c'est-à-dire *ver de la saumure*. Les ouvriers sont si convaincus de ce fait, qu'ils ont l'habitude de transporter quelques vers d'un réservoir qui en est pourvu dans un autre qui en manque, afin d'opérer l'effet qu'ils désirent. Lorsque ce liquide s'augmente beaucoup par l'eau de la pluie (du mois d'octobre au mois de mai, époque durant laquelle les travaux cessent), on ne voit plus qu'un petit nombre de ces crustacés; mais, à l'approche de l'été, ils reparaissent en grand nombre. »

« Si la figure de Schlosser, dit M. Audouin, eût été connue des auteurs systématiques, ils n'auraient pas laissé l'animal dont il s'agit parmi les *cancer* et ils n'auraient pas hésité à le rapprocher d'un petit crustacé qu'on trouve dans les mares d'eau douce, et que Schaeffer a fait connaître dès l'année 1754, sous le nom d'*apus pisci* [illegible] il s'en rapproche à beaucoup d'égards et peu[illegible] il convenable de le réunir au genre

branchipe que l'on a créé pour y placer l'*apus pisciformis*. Cependant, le docteur Leach a cru devoir fonder un nouveau genre sous le nom d'*artemia* (1), qui a pour type le *cancer salinus* de Linné. Nul doute que le crustacé que vous m'avez remis n'appartienne à ce genre *artemia*, mais je ne saurais encore vous dire s'il diffère spécifiquement de l'*artemia salina*, Leach (*cancer salinus*, Linné), ou, en d'autres termes, si l'espèce des marais salans de Marseille est la même que celle des réservoirs de Limington ; ce sera un point facile à décider, si vous ou moi pouvons obtenir de l'obligeance de nos correspondans d'Angleterre, quelques crustacés de cette localité.

« Je ne terminerai pas cette lettre sans vous parler d'un fait curieux qui m'a été communiqué, il y a quelques années, par M. Félix d'Arcet. A son retour d'Egypte en 1830, il voulut bien me remettre deux très petits crustacés conservés dans l'alcool, mais qui malheureusement étaient un peu détériorés. L'examen qu'il me fut possible d'en faire, ne me permit pas de douter qu'ils ne fussent voisins des branchipes, et je supposai même, à quelques traits de leur organisation, qu'ils appartenaient au genre *artemia* de Leach ; mais comme

(1) Voyez Dictionnaire des Sciences naturelles, article Entomostracés. M. Lamarck avait établi de son côté, et vers la même époque, un nouveau genre sous le nom d'artemisus, et renfermant de même le cancer salinus, L. Le docteur Leach cite une seconde espèce différente, et dont Latreille fait un genre sous le nom d'Eulimène ; quoiqu'elle soit originaire de la Méditerranée, on ne saurait lui comparer l'espèce des marais salans de Marseille.

je n'avais pas encore eu l'occasion d'observer moi-même des crustacés de ce genre, j'étais resté dans le doute et je n'avais pas cru devoir publier mon observation incomplète. Aujourd'hui que, grâce à vous, j'ai pu les étudier en détail, je n'hésite pas à rapporter au genre *artemia*, ces petits crustacés, qui devront très probablement former une espèce distincte.

« Or, voici le rapport curieux que les observations de M. Félix d'Arcet, relativement à ces crustacés, présentent avec les vôtres ; c'est qu'ils habitent en Egypte divers lacs de natron (les lacs Goumphidich, Ahmaruh et Bédah). Le fond de ces lacs est couvert d'une couche de cristaux de natron et de sulfate de soude mélangés de sel marin, et quant aux eaux dans lesquelles ils nagent, elles contiennent en dissolution du carbonate de soude, du sulfate de soude et des sels magnésiens ; leur densité est de 1,255. Ces eaux, qui sont colorées en rouge, ne renferment ni poissons, ni coquilles, ni aucun autre animal. Leur température était, pour l'un d'eux (le lac Goumphidich), au mois de mars 1830, de 26 degrés cent. Mais pendant l'été, elle monte jusqu'à 55 et même 60. M. d'Arcet ne croit pas que la coloration en rouge soit due à la présence de ces crustacés, parce que, dit-il, il n'en a vu que 5 à 6 individus par litre d'eau ; mais il est très possible que la matière colorante soit formée par les débris très minces de ces animaux qui, à une autre époque, pullulent en plus grand nombre dans ces lacs, et qui succombent peut-être, comme cela a lieu dans les marais salans de Marseille et dans les réservoirs de Limington, lorsque le liquide prend plus de den-

« Je joindrai au mémoire que je rédige sur l'artémie des marais salans de Marseille quelques détails sur l'organisation de l'artémie des lacs de natron en Egypte. »

Sur les Gaz que contient le Sang : Oxigène, Azote et Acide Carbonique ;

PAR G. MAGNUS.

Lorsque l'on compare entre elles les diverses recherches qui ont été faites sur la respiration, et particulièrement sur la production de l'acide carbonique que nous expirons, on trouve les résultats les plus contradictoires. Si l'un pense avoir observé un fait, un autre a toujours vu le contraire : ce qui est cause que l'on a établi les théories les plus diverses sur la respiration. Il serait superflu d'en rendre compte ici, puisqu'elles se trouvent très bien exposées dans les derniers ouvrages de physiologie. On s'est particulièrement appliqué, dans ces derniers temps, à découvrir si l'acide carbonique se formait primitivement dans les poumons, l'oxigène de l'air absorbant une partie du carbone du sang veineux, pour former de l'acide carbonique; ou si le sang veineux, lorsqu'il arrive dans les poumons, contient déjà l'acide tout formé, de sorte qu'il serait mis en liberté par la présence de l'air atmosphérique dans les poumons. Ou bien aussi, si l'oxigène respiré était immédiatement expiré sous forme d'acide carbonique, ou enfin si cet oxigène était entraîné par le sang dans la circulation dans tout le corps, pour

être employé à une oxidation, non seulement dans les poumons, mais encore dans toutes les parties du corps.

Comme on n'avait pas réussi à dégager de l'acide carbonique du sang, soit à l'aide de la machine pneumatique, soit au moyen de la chaleur, on admettait généralement que l'acide se formait dans les poumons, et l'on croyait avoir d'autant plus de raison de regarder comme inexactes les données peu nombreuses que l'on avait sur la présence de l'acide dans le sang, que les quantités observées étaient très minimes.

Ce sont MM. Gmelin, Mitscherlich et Tiedemann qui ont fait les expériences les plus récentes pour découvrir l'acide carbonique dans le sang reçu à l'aide de la machine pneumatique. Ils ont reçu le sang veineux sous le mercure dans un cylindre, sans le mettre en contact avec l'air atmosphérique. Ce cylindre, rempli de sang et fermé avec du mercure, a été mis sous la cloche de la machine. En enlevant l'air, le mercure a baissé dans le cylindre, et avec lui le sang, de sorte qu'il s'est formé un vide au dessus de ce liquide. En laissant ensuite remonter le mercure dans le cylindre, on n'y a pas observé de gaz; d'où l'on a conclu que le sang veineux ne contenait pas d'acide carbonique *libre*. Cependant, en recommençant cette expérience et en faisant passer un peu d'acide acétique dans le sang, il s'est dégagé de l'acide carbonique, ce qui leur a fait penser qu'il était combiné à de la soude.

Bien que ces essais parussent prouver que l'acide carbonique se formait directement dans les poumons, par la combinaison de l'oxigène de l'air avec une partie du carbone du sang, ils avaient contre eux les observations de Stevens et de Hoffmann, qui ont obtenu de l'acide carbo-

que en agitant le sang veineux avec de l'hydrogène. De plus, M. J. Müller avait reconnu qu'une grenouille, tenue dans de l'hydrogène, y expire une quantité très appréciable d'acide carbonique. Puisque la présence d'un gaz tout-à-fait indifférent dans ce cas, du gaz hydrogène, avait rendu manifeste celle de l'acide carbonique, il fallait que ce dernier se trouvât déjà tout formé dans le sang, et par conséquent il n'avait pu se former par une oxidation préalable dans les poumons.

Il était à souhaiter que l'on reprît les expériences de MM. Hoffmann et Stevens; et c'est ce qu'entreprit en 1834, dans mon laboratoire, M. Bertuch, jeune médecin plein de talent. Il obtint en effet de l'acide carbonique, en faisant passer de l'hydrogène dans du sang veineux. Mais il est mort avant de pouvoir terminer ses recherches.

Ce sujet me parut si intéressant que je continuai les expériences. J'ai procédé de la manière suivante : j'ai fait passer le gaz hydrogène d'un gazomètre dans une dissolution de potasse caustique. Pour être plus certain que le gaz était bien exempt d'acide carbonique, je le faisais encore traverser de l'eau de chaux : celle-ci ne s'est jamais troublée. L'hydrogène ainsi purifié passait à travers le sang. Comme celui-ci écumait beaucoup, j'ai mis le vase qui le contenait en communication avec un plus large au moyen d'un tube de verre. L'écume était entraînée par le gaz et s'y déposait. Par ce moyen, il m'était possible de faire passer le gaz d'une manière continue, sans être obligé d'attendre pour agiter que l'écume fût affaissée. Les gaz passaient ensuite à travers de l'eau de chaux, qui se troublait toujours notablement, au bout de quelque temps.

La plupart des expériences ont été faites avec du sang d'individus en bonne santé ; on trouve ici facilement des personnes qui se font saigner pour une légère indisposition. On le recevait dans des vases de verre d'une capacité de 100 centimètres cubes environ, dans lesquels on introduisait par avance quelques morceaux de verre cassé. On les tenait aussi près que possible de l'ouverture de la veine, on les remplissait complétement et on les fermait aussitôt avec un bouchon bien ajusté ; on les agitait ensuite, jusqu'à ce que la fibrine se fût séparée.

Pour faire passer l'hydrogène à travers le liquide qui remplissait ce vase, on s'est servi de l'appareil décrit plus haut, dans lequel on a remplacé le vase rempli de sang par un autre vide ; et on y a fait passer de l'hydrogène jusqu'à ce que l'on fût certain qu'il n'y restait plus d'air atmosphérique. On a alors ôté le vase vide et il a été remplacé par celui plein de sang. Comme le bouchon s'adaptait également aux deux, il n'a fallu qu'un instant pour faire ce changement. Le sang n'a donc été en contact avec l'air que pendant ce court instant et celui pendant lequel on l'a reçu dans le vase, au sortir de la veine ; et il est impossible que pendant ce temps il ait pu se former une quantité d'acide carbonique telle que celle qui a été éliminée du sang par l'hydrogène.

Mais pour répondre à toute objection, on a fait la même expérience avec du sang de cheval, qui avait été recueilli au moyen d'un tube introduit dans la jugulaire et sous le mercure : on a obtenu le même résultat.

Par le même moyen, et avec les mêmes précautions, j'ai obtenu de l'acide carbonique du sang, en employant l'azote au [illegible] l'hydrogène. Puisque deux gaz aussi dif-

férens et aussi actifs ont dégagé de la même manière l'acide carbonique du sang, il en résulte que cet acide s'y trouve déjà tout formé, et qu'il n'est pas produit dans les poumons par voie d'oxidation.

J'essayai alors à dégager aussi l'acide carbonique, à l'aide de la machine pneumatique. A cet effet, je munis d'un bouchon un des vases pleins de sang que j'ai décrits; de celui-ci partait un tube de verre conduisant à un autre vase destiné à recevoir l'écume du sang; ce dernier était en communication par un tube avec un troisième vase contenant de l'eau de chaux, et enfin ce vase communiquait par un tube avec la machine pneumatique. L'air étant retiré de ces vases, il ne s'y manifesta d'abord aucun trouble; mais lorsque le baromètre de la pompe fut descendu à un pouce, l'eau de chaux se troubla notablement, surtout lorsque l'on continua à ne pomper que lentement.

Je me suis efforcé de déterminer l'acide carbonique que l'on peut retirer du sang par l'hydrogène, et pour cela j'ai fait passer le gaz, au sortir du sang, non pas dans l'eau de chaux, mais dans l'appareil à potasse caustique qui sert à M. Liebig pour les analyses organiques (1). Une seule fois il m'est arrivé de faire passer

---

(1) Il faut quelques précautions, parce que j'ai remarqué qu'un gaz humide passant dans de la potasse caustique dissoute dans deux parties d'eau s'y dépouille de vapeur d'eau. Si le gaz est sec au contraire, la dissolution de potasse perd de l'eau. Cet effet est négligeable dans une analyse organique ordinaire, mais assez appréciable dans mes expériences où j'ai fait passer plus d'un pied cube de gaz dans le sang. J'y ai donc eu égard, et j'ai conduit le gaz au sortir du sang dans un tube à chlorure de calcium pour le dessécher, puis

de l'hydrogène dans le sang, jusqu'à ce qu'il ne se dégageât plus d'acide carbonique, et que l'appareil cessât d'augmenter en poids. Dans les autres essais, le dégagement durait si long-temps que le sang finissait par se corrompre. S'il n'a pas été possible de donner ainsi toute la quantité d'acide carbonique du sang, je crois cependant pouvoir conclure de mes expériences qu'elle s'élève au moins à $\frac{1}{5}$ du volume du sang; car ayant fait passer pendant six heures du gaz hydrogène dans du sang, j'ai obtenu de

Sang d'homme.	Acide carbonique.		
66cc,8	0gr,033	=	16cc,6
59cc,8	0gr,0255	=	12cc,8
62cc,9	0gr,044	=	22cc,2

Après vingt-quatre heures, temps au bout duquel le sang n'avait encore aucune odeur, j'ai obtenu de

	Sang.	Acide carbonique.		
(1)	66cc,8	0gr,0495	=	24cc,9
	59cc,8	0gr,0475	=	23cc,9
	62cc,9	0gr,0675	=	34cc,0

L'air atmosphérique ou l'oxigène, employés au lieu de

dans de la potasse, et enfin dans une tube à chlorure pesé. Je m'étais d'abord assuré que lorsqu'on fait passer dans cet appareil un gaz ne contenant pas d'acide carbonique, la somme des poids de l'appareil à potasse et du tube de chlorure est constante, l'un se chargeant de ce que l'autre perd; aussi dans mes expériences avec le sang ai-je dosé l'acide carbonique par l'augmentation de poids trouvée sur la somme des poids des deux appareils à potasse et à chlorure de calcium.

(1) Dans cette expérience il n'y avait plus d'augmentation de poids dans l'appareil au bout de ce temps.

l'hydrogène pour chasser l'acide carbonique du sang, m'ont fourni à peu près les mêmes nombres que ce dernier.

Le même sang qui en six heures m'avait donné avec l'hydrogène 0,033 d'acide carbonique pour 66,8 c.c. de liquide, m'a donné, en sept heures, 0,043 gramm. pour 62,0 c.c. de sang, avec l'air atmosphérique; quantités aussi égales qu'on peut l'attendre de ce genre d'expériences. Et si après avoir démontré que l'acide carbonique est chassé du sang par l'hydrogène et par l'azote aussi bien que par la machine pneumatique, il faut encore une preuve que le sang, dans les poumons, n'a pas besoin d'être oxidé par l'oxigène de l'air pour que l'acide carbonique soit produit, on la trouvera, je crois, dans cette expérience où nous venons de voir que la quantité d'acide carbonique dégagé est la même, soit qu'on emploie l'hydrogène ou l'air atmosphérique.

Si l'acide carbonique se trouve tout formé dans le sang veineux, sa séparation ne peut avoir lieu dans les poumons que d'après les lois qui règlent le dégagement d'un gaz dissous dans un liquide, lorsque ce liquide vient à être mis en contact avec un autre gaz. Suivant la quantité d'acide carbonique dégagé, il sera donc absorbé une quantité correspondante d'air ou d'oxigène, conformément aux lois que Dalton a établies pour l'absorption de divers gaz par un liquide (1). Mais il m'a semblé que, pour confirmer cette opinion, il fallait encore, par

(1) On trouve un exposé parfait de ces lois dans l'article Absorption du Dictionnaire de Chimie récemment publié par J. Liebig et Poggendorff.

une autre expérience, faire voir que le sang artériel contient de l'oxigène : car c'est le seul moyen de prouver que l'oxigène n'est pas immédiatement changé en acide carbonique dans les poumons. Cette preuve me parut d'autant plus nécessaire que l'on pourrait croire d'ailleurs que cet acide carbonique, dégagé par l'hydrogène et l'azote et la machine pneumatique, pouvait provenir, d'après les idées de MM. Gmelin, Mitscherlich et Tiedemann, d'un bicarbonate de soude contenu dans le sang. Car M. Rose a trouvé que ce sel perd une partie de son acide carbonique dans le vide, et j'ai observé moi-même qu'une dissolution de bicarbonate de soude, dans laquelle on fait passer du gaz hydrogène sous la pression ordinaire de l'air, laisse dégager aussi de l'acide carbonique. Si l'on veut se servir, pour combattre l'opinion des hommes éclairés que j'ai cités, de la quantité d'acide carbonique que j'ai déterminée, laquelle est beaucoup plus grande que celle que pourrait fournir le sel de soude, il faut avoir d'autres raisons que les doutes qu'on pourrait élever sur l'exactitude de la quantité de sel qu'ils ont observée dans le sang.

J'ai eu beaucoup de peine à démontrer la présence de l'oxigène dans le sang artériel; et bien que les expériences qui précèdent fussent terminées dans l'automne de 1834, ce n'est que maintenant qu'il m'a été possible de terminer celles qu'il me reste à mentionner. Pendant ce temps, les expériences de Hoffmann et de Stevens ont reçu confirmation d'un autre côté. M. Th. Bischoff, dans son discours d'installation comme professeur à l'université de [illegible]rg (1), a fait connaître des expériences

(1) Th[illegible] mentatio de novis quibusdam experimen-

d'où il résulte que 1° ce que Hoffmann et Stevens ont annoncé sur le dégagement de l'acide carbonique du sang par l'hydrogène et l'azote, est confirmé; 2° il a obtenu de l'acide carbonique du sang veineux, quoique en petite quantité, au moyen de la machine pneumatique; 3° les expériences de J. Müller, sur la respiration des grenouilles dans l'hydrogène, sont confirmées; 4° il a répété les expériences relatives à la coloration du sang par les sels. M. L. Gmelin a confirmé une partie des expériences de M. Bischoff; il dit, dans une préface à cette dissertation, qu'il a acquis la certitude que le sang contient de l'acide carbonique. Dans les conclusions de son Mémoire, M. Bischoff dit que l'on doit revenir à l'ancienne théorie de Lagrange et Hassenfratz, suivant laquelle l'acide carbonique devait être dégagé du sang veineux par l'absorption de l'air atmosphérique. Mais comme on l'a déjà dit, il ne suffit pas, pour établir cette théorie, d'avoir reconnu l'acide carbonique dans le sang veineux, puisqu'il pourrait s'y trouver combiné à de la soude. Il résulte aussi des lois de l'absorption que, si le sang veineux abandonne de l'acide carbonique en absorbant de l'oxigène, il ne peut jamais laisser aller tout celui qu'il renferme. Il faut donc que le sang artériel contienne aussi de l'acide carbonique. Cependant, M. Bischoff croit devoir conclure de ses expériences que le sang artériel ne contient pas d'acide carbonique.

Je pense donc que les expériences qui vont suivre ne sont pas sans intérêt; car elles donnent la possibilité

---

tis chemico-physiologicis, ad illustrandam doctrinam de respiratione institutis. Heidelberg, 1837.

de rechercher quels gaz sont principalement présens dans le sang, et, aussi, s'ils sont en même proportion dans l'un et l'autre sang. Elles font voir que non seulement il se trouve de l'acide carbonique dans le sang veineux, mais aussi de l'azote et de l'oxigène; et que ces gaz se trouvent tous les trois dans le sang veineux et dans le sang artériel, mais dans des proportions différentes.

Avant que de passer à la description de mes expériences, je dois dire pour quelle raison la plupart des recherches qu'on a faites n'ont pas conduit à la découverte de l'acide carbonique dans le sang. Lorque l'on chauffe un liquide qui a absorbé des gaz, ceux-ci se dégagent à mesure que l'on élève davantage la température; mais on ne peut arriver à les chasser complétement qu'en tenant pendant long-temps le liquide en ébullition. Cela est impraticable avec le sang, parce qu'il se coagule. Il paraît que cette coagulation, en enfermant les gaz, les empêche de se dégager. J'ai fait un essai comparatif avec du blanc d'œuf, en l'agitant avec de l'acide carbonique; après qu'il eut absorbé la moitié de son volume de ce gaz, je l'ai fait monter dans une cloche courbe, pleine de mercure; en le chauffant ensuite jusqu'à la coagulation du blanc d'œuf, le mercure descendit bien, il est vrai, par suite du dégagement de vapeur d'eau; mais par le refroidissement il remonta, et tout le tube fut rempli par le mercure et le blanc d'œuf, de sorte qu'il ne s'était point dégagé la moindre quantité de gaz. Puisque l'on n'a rien obtenu après une absorption d'un demi-volume, on en doit conclure que cela peut encore bien moins arriver, lorsq ... ur le sang qui, certainement, ne doit

pas contenir une aussi grande proportion de ce gaz. Du reste, il n'est pas douteux que l'on n'obtienne du gaz du sang, lorsqu'on le chauffe à une température soutenue et telle qu'il ne puisse pas se coaguler. Et je pense que c'est à tort que l'on a mis en doute l'exactitude des expériences de ceux qui ont obtenu de l'acide carbonique en opérant de cette manière.

Si l'on n'a pas obtenu d'acide carbonique du sang, à l'aide de la machine pneumatique, c'est que l'on n'a jamais poussé assez loin la raréfaction de l'air du récipient; car j'ai appris plus d'une fois, par mes expériences, qu'il ne se dégage une quantité notable d'acide, que lorsque la force élastique de l'air et de la vapeur aqueuse au dessus du sang expérimenté, ne fait plus équilibre qu'à un pouce de mercure. C'est aussi parce que, le plus souvent, on s'est servi de sang coagulé, lequel, sans aucun doute, abandonne plus difficilement son acide carbonique, que le sang liquide séparé de sa fibrine; et encore parce que l'espace laissé au dessus du sang était toujours petit, relativement au liquide employé; de sorte que, se remplissant promptement d'acide carbonique, la pression de celui-ci devenait bientôt assez grande pour empêcher une nouvelle quantité de gaz de se dégager.

En évitant ces divers inconvéniens, on obtient une assez notable quantité de gaz du sang. J'ai d'abord cherché à la déterminer, en faisant passer le sang dans la partie vide d'un baromètre muni d'un robinet à sa partie supérieure; sur ce robinet était vissé un tube fermé par en haut et tout rempli de mercure. En ouvrant le robinet, le mercure tombait à travers le vide du baromètre et le sang, sans que le niveau du mercure dans le baromètre

s'en trouvât élevé ; mais s'il s'était dégagé du gaz du sang dans le vide du baromètre, et que l'on plongeât plus profondément ce dernier dans le mercure, ce métal, en s'y élevant, chassait le gaz dégagé dans le tube à robinet. Le robinet fermé, on sortait le tube du mercure. Le vide se reproduisant permettait à de nouvel acide de se dégager ; on le recueillait comme le précédent, et ainsi de suite. Mais ce moyen ne réussit pas encore, parce qu'il nécessitait l'emploi de trop petites quantités de sang. En outre, il restait constamment entre les parois du tube et le sang une couche d'air atmosphérique qui, dans l'ascension du sang, était entraîné avec lui, et ensuite dans le récipient supérieur destiné à recevoir le gaz ; de sorte que l'on ne savait pas si l'oxigène trouvé ne provenait pas de cet air accidentellement mélangé.

J'ai dû, pour cette raison, employer un autre appareil que l'on pourrait nommer un baromètre raccourci. C'est un vase de verre en forme de poire, de quatre pouces de diamètre et de douze de haut (sorte d'alonge), muni d'un robinet à son extrémité étroite ; l'autre ouverture plongeait dans un bain de mercure. En aspirant l'air par l'extrémité à robinet, on a enlevé tout l'air et rempli l'appareil de mercure ; on a fermé le robinet. Sur celui-ci, on a vissé un tube de 6 pouces de long et de $\frac{1}{2}$ pouce de diamètre fermé par en haut et portant un robinet par en bas, et rempli entièrement de mercure. Les deux robinets ont été ouverts ; le mercure s'est tenu à 22 pouces dans cet appareil, par la pression de l'air extérieur ; on l'a placé sur le plateau de la machine pneumatique et enveloppé d'une cloche de verre de la manière suivante. [illegible]s étaient en dehors de la cloche, et une

bouteille de caoutchouc qui était attachée au col de la cloche et à la partie du vase intérieur qui sortait de la cloche, faisait une fermeture hermétique. Afin que la pression atmosphérique ne pût faire rentrer la bouteille de caoutchouc dans l'intérieur de la cloche, on l'a soutenue avec un couvercle de bois formé de deux parties que l'on plaçait sur le col de la cloche. En faisant aller les pistons de la machine, le mercure baissait dans l'appareil, et un vide était produit. Dans ce vide se répandait la petite quantité d'air qui était restée adhérente entre le verre et le mercure. Laissant rentrer l'air sous la cloche, le mercure remontait dans l'appareil et chassait l'air qui s'y trouvait dans la partie supérieure du tube vissé. On fermait alors les deux robinets, dévissait le tube à robinet d'en haut, le vidait d'air en le remplissant de mercure en entier, puis on le vissait de nouveau sur l'appareil. En ouvrant encore les deux robinets et répétant la même opération, en ôtant et rendant l'air de la cloche, on remarqua toujours, il est vrai, une petite quantité d'air à l'extrémité supérieure du tube; mais elle n'allait qu'à 0,2 centim. cub.; j'ai dû la faire entrer dans le calcul comme une erreur constante de l'appareil. Cet air ne venait pas des trous des clefs des robinets, car en même temps que tout l'appareil, ils se trouvaient remplis de mercure, mais il provenait de ce qu'en vissant le robinet dans le tube placé au dessus, le mercure ne s'introduit jamais exactement dans tous les coins, de façon qu'il y reste cette petite quantité d'air dont nous avons parlé.

Après avoir chassé l'air adhérent à l'appareil de la manière que nous venons de décrire, on y a introduit le sang; et à cette fin, on a délié la bouteille de caoutchouc,

enlevé la cloche et porté l'appareil dans une plus grande cuve à mercure. On a placé un vase plat, contenant du mercure, sous l'ouverture du vase, pour empêcher le métal qui se trouvait dans l'appareil, de descendre lorsqu'on le soulèverait. Le sang renfermé dans une bouteille a été introduit dans l'appareil sur la cuve à mercure. Comme les robinets étaient fermés, le sang ne pouvait pas monter jusque dans le tube vissé au dessus des robinets, et il restait dans le haut du vase en forme de poire.

L'appareil, ainsi rempli, fut mis de nouveau dans le vase placé sur le plateau de la machine, et recouvert comme précédemment de sa cloche. Par le jeu des pistons, le mercure baissa, et avec lui le sang dans le vase en forme de poire; un vide se produisit, le sang écuma et le gaz qui se dégagea remplit cet espace vide. On ouvrit alors les robinets, le mercure tomba du tube dans le vase alongé et fit écumer le sang de nouveau. Aussitôt que l'écume se fut affaissée, on rendit peu à peu de l'air sous la cloche; le mercure remonta, et avec lui le sang du vase alongé; mais aussitôt qu'il arriva au robinet inférieur, on le ferma. Tout l'air se trouva ainsi poussé dans le tube supérieur. Aussitôt on a fait le vide sous la cloche; le mercure et le sang ont baissé, et il s'est encore dégagé de l'air du sang. Laissant remonter le mercure au bout de quelque temps, il s'est trouvé un peu d'air au dessus du sang qui est entré dans le tube supérieur, aussitôt qu'on lui a donné accès par le robinet. On a fermé alors le robinet et recommencé l'opération. Toutes les fois que l'on [illegible] répéter, on a obtenu une nouvelle quantité [illegible]ondante, il est vrai. Cependant, pour

avoir un moyen de comparer mes diverses expériences, j'ai toujours laissé le sang pendant 3 heures dans l'appareil, et j'ai recueilli le gaz dégagé, aussi souvent que l'affaissement de l'écume l'a permis.

De temps en temps, j'ai agité le sang dans cet appareil; la fermeture au caoutchouc permettait d'agiter de côté et d'autre le vase alongé sous la cloche vide, sans que l'ouverture inférieure cessât d'être fermée par le mercure dans lequel elle était plongée.

Afin d'analyser le gaz recueilli, on a dévissé le tube supérieur avec son robinet qui le tenait fermé, on l'a porté dans la cuve à mercure, où on a dévissé à son tour le robinet et fait passer aussitôt le gaz dans un eudiomètre. On a déterminé l'acide carbonique, en l'absorbant par la potasse caustique, et l'oxigène, en le faisant détoner avec de l'hydrogène.

Le sang qui a servi à ces recherches a toujours été recueilli sous le mercure dans des bouteilles fermant à l'émeri avec des bouchons de verre. A la fin, j'ai employé un tube flexible (la carotide d'un cheval abattu); à l'une de ses extrémités était fixé un tuyau de plume, à l'autre un tube court recourbé. Le tuyau de plume a été introduit, soit dans la jugulaire, soit dans la carotide de l'animal, suivant que l'on voulait avoir du sang veineux ou du sang artériel. Les premières portions du sang qui traversaient le tube n'étaient pas recueillies; ce n'était que lorsqu'il s'était rempli de sang qui n'avait pas été en contact avec l'air que l'on introduisait le tube recourbé sous le mercure, dans l'ouverture du flacon rempli lui-même de ce métal (1). La bouteille étant près

(1) Pour n'avoir pas dans le flacon, autant que possible, de l'air

d'être pleine était bouchée sous le mercure et agitée; le métal qui y restait servait ainsi à la séparation de la fibrine; d'autres fois on y introduisait quelques petits fragmens de verre; mais cela est inutile, puisque le mercure produit seul cet effet. Lorsque j'opérai de cette manière pour la première fois, je ne vis pas de fibrine; elle ne se sépare pas en effet dans cette circonstance telle qu'on l'obtient en fouettant le sang; mais elle s'attache à une innombrable quantité de petits globules de mercure qu'elle enveloppe de manière qu'il est impossible de les réunir. Mais en desséchant ensuite ce mercure ainsi divisé, on peut exprimer le métal de ces petites vésicules sèches : elles se pelotonnent de leur côté, tandis que le mercure se rassemble aussi du sien.

Je me suis procuré le sang dans notre école vétérinaire, où M. le professeur Hertwig est venu à mon aide avec une grande bonté. Sans lui, il m'eût été impossible de faire ces recherches. On apportait chez moi le sang dans des bouteilles renversées sur leur bouchon qui était lui-même couvert de mercure. Le sang se trouvait dans mon appareil, une demi-heure après sa sortie de la veine. On a opéré chaque fois sur 5 à 7 onces. Ordinairement, je nettoyais l'appareil, après l'analyse qui pouvait durer trois heures, et j'en recommençais une nouvelle sur le même sang pour vérification de la première. Voici le tableau des divers résultats que j'ai obtenus par ces procédés :

---

adhérent entre le verre et le mercure, on a rempli le flacon de ce métal, on l'a porté plusieurs fois sous le récipient de la machine pneumatiq ... diminution de pression faisait dilater le gaz adhérent, et ... sous forme de bulles.

	Centim. cub.				
Sang de cheval	125	ont donné	9,8	de gaz	5,4 acide carbon. 1,9 oxigène. 2,5 azote.
Sang veineux du même 4 jours après la prise de sang artériel.	205	»	12,2	»	8,8 acide carbon. 2,3 oxigène. 1,1 azote.
Le même sang	195	»	14,2	»	10,0 acide carbon. 2,5 oxigène. 1,7 azote.
Sang artériel d'un cheval très vieux, mais en bonne santé.	130	»	16,3	»	10,7 acide carbon. 4,1 oxigène. 1,5 azote.
Le même sang	122	»	10,2	»	7,0 acide carbon. 2,2 oxigène. 1,0 azote.
Sang veineux du même vieux cheval recueilli 3 jours après.	170	»	18,9	»	12,4 acide carbon. 2,5 oxigène. 4,0 azote.
Sang artériel d'un veau	123	»	14,5	»	9,4 acide carbon. 3,5 oxigène. 1,6 azote.
Le même sang	108	»	12,6	»	7,0 acide carbon. 3,0 oxigène. 2,6 azote.
Sang veineux du même veau recueilli 4 jours après.	153	»	13,3	»	10,2 acide carbon. 1,8 oxigène. 1,3 azote.
Le même sang	140	»	7,7	»	6,1 acide carbon. 1,0 oxigène. 0,6 azote.

Il ressort de ce tableau que non seulement le sang veineux, mais encore le sang artériel contiennent de l'acide carbonique, de l'oxigène et de l'azote. De plus, que relativement à l'acide carbonique, le sang artériel renferme plus d'oxigène que le veineux : car, dans le gaz fourni par le sang veineux l'oxigène fait au plus $\frac{1}{4}$ et souvent $\frac{1}{5}$ de l'acide carbonique, tandis que dans le sang artériel il se trouve au moins pour $\frac{1}{3}$, et presque pour la moitié. Il est encore à remarquer que, dans le veau, le sang artériel est plus riche et le veineux plus pauvre en oxigène que les autres sortes de sang. Peut-être arrive-t-il qu'il se

forme moins d'acide carbonique chez les jeunes individus.

Les quantités de gaz obtenues du sang s'élèvent moyennement à $\frac{1}{10}$, et quelquefois $\frac{1}{8}$ du volume du sang employé; cependant, ce n'est là évidemment qu'une petite partie des gaz qui sont dans le sang; et si l'on employait un vase alongé, plus grand que celui dont je me suis servi, on en recueillerait dans le même temps une quantité encore plus considérable. Si ces quantités, dans mon travail, ne s'accordent pas entre elles parfaitement, cela tient à ce que l'introduction de l'air dans le tube à vis n'a pu être répétée aussi fréquemment dans un cas que dans l'autre, en raison du temps plus ou moins considérable qu'il fallait à l'écume pour s'affaisser. Lorsque ces introductions alternatives ont pu se succéder rapidement, il est clair qu'on a dû, dans le même temps, obtenir plus de gaz. Dans ce cas, la quantité d'acide carbonique s'est certainement élevée à $\frac{1}{5}$ au moins du volume du sang, ainsi que nous l'avons vu dans les expériences qui ont été faites avec l'hydrogène.

Bien que les expériences qui ont été faites pour déterminer le rapport des gaz expirés aient fourni des résultats assez divers, ils s'accordent cependant sur ce point, que la quantité d'oxigène absorbée est à peu près la même que celle de l'acide carbonique expiré. Si donc il était possible d'isoler toute la quantité de gaz qui se trouve dans le sang, on devrait trouver dans le sang artériel précisément autant d'oxigène en plus que le sang veineux contient d'acide carbonique en moins. Mais on ne peut s'attendre, ainsi que je l'ai dit, à ce résultat que lorsque l'on peut comparer entre elles les quantités entières de gaz qu[illegible]un et l'autre sang. Autrement, si l'on

n'a que les premiers gaz qui se dégagent au moment où l'on diminue la pression, on ne saurait, de la composition de ce mélange de gaz, déduire dans quel rapport s'y trouvent entre elles les quantités totales des divers gaz que le sang renferme.

On ne peut donc avoir la preuve que l'acide carbonique expiré soit remplacé par une quantité d'oxigène absorbé. Mais les recherches qui précèdent prouvent suffisamment que la formation de l'acide carbonique n'a pas lieu que dans les poumons. Il est bien vrai que lors même qu'il en serait ainsi, ces trois sortes de gaz pourraient aussi se trouver dans le sang, puisque celui-ci a été en contact avec elles dans les poumons; mais alors ces gaz devraient se trouver dans les mêmes proportions dans l'un et l'autre sang; car d'après cette théorie de la respiration, le sang artériel, en se changeant en veineux, n'aurait dû ni absorber ni dégager aucun de ces gaz. Mais comme le rapport de l'acide carbonique à l'oxigène n'est pas le même dans les deux sangs, l'excès d'acide carbonique dans le veineux ne peut provenir que de ce que ce gaz se produit dans le sang pendant la circulation, ou qu'il en absorbe une certaine quantité. Il me semble que cela résulte incontestablement de ces expériences. Il devient aussi très vraisemblable, d'après elles, que l'oxigène inspiré est absorbé dans les poumons et entraîné dans le corps par le sang, en circulant avec lui, de manière à servir, dans ce qu'on appelle les vaisseaux capillaires, à une oxidation, et probablement à une formation d'acide carbonique. Je dis probablement, car tant qu'on ne pourra faire voir que l'acide carbonique expiré est remplacé par un égal volume d'oxigène absorbé, il restera encore pos-

Il paraît qu'une partie de la matière colorante rouge se dissout dans le sérum, aussitôt que la fibrine a été séparée et que le sérum ne peut se charger de matière rouge, tant qu'il contient la fibrine dissoute. Car le même sang qui paraissait rouge foncé, après que les globules s'y étaient déposés, mis sur une table où il s'étendait et se coagulait, y laissait un large anneau blanc, ce qui indique que le sérum avait été incolore tant que la fibrine y était présente. Il résulte donc immédiatement de ces expériences sur l'acte de la respiration que l'acide carbonique se produit dans le sang, pendant sa circulation, ou est absorbé par ce liquide; par elles, on peut encore expliquer les divers résultats qu'on a observés au sujet du rapport dans lequel se trouvent l'acide carbonique expiré et l'oxigène inspiré. Car tandis qu'une partie des expérimentateurs pense que ces quantités sont les mêmes, ce qui devrait être, si l'oxigène ne servait qu'à la formation d'acide carbonique dans les poumons; d'autres pensent qu'il y a plus d'oxigène respiré que d'acide carbonique expiré; et MM. Allen et Pepys (1) ont trouvé qu'il en est toujours ainsi, lorsqu'on respire plusieurs fois le même air. Ce fait, quelque inexplicable qu'il puisse être par les autres théories, se présente comme une suite naturelle de celle-ci, savoir, que le dégagement d'acide carbonique a lieu d'après les lois suivant lesquelles a lieu principalement le dégagement d'un gaz d'un liquide, lorsque celui-ci est mis en contact avec un autre gaz. On explique encore par elle une circonstance ob-

(1) Philosophical transactions for 1808, p. 280, et Schweigg's Journa' [illegible] 182.

servée par MM. Allen et Pepys, et jusqu'ici sans explication, savoir, que lorsqu'on respire de l'oxigène pur ou un mélange d'oxigène et d'hydrogène, on expire toujours de l'azote, dont la quantité peut atteindre jusqu'au volume de l'animal qui respire (1), et qui, par conséquent, ne peut provenir de l'air qui serait encore contenu dans les poumons.

Pour conclure, il ne reste plus qu'à faire voir que l'acide carbonique trouvé dans le sang suffit pour en déduire la quantité totale dégagée par la respiration. Les diverses expériences que l'on a faites sur la quantité d'acide expiré, sont assez peu d'accord dans leur résultat; entre autres celui de Allen et Pepys est trop fort évidemment, puisque, d'après les calculs de Berzélius (2), il faudrait 6 livres $\frac{1}{4}$ de nourriture solide pour produire la quantité de carbone qu'un homme expire en 24 heures. Si l'on admet comme exact le résultat trouvé par H. Davy, lequel est une moyenne entre celui de Allen et Pepys et celui de Lavoisier, bien qu'il soit encore évidemment trop élevé, parce que la quantité d'air expirée dans un gazomètre est plus grande que celle qui serait rendue dans l'état de repos ordinaire de la respiration, on trouve qu'en une minute un homme expire 13 pouces cubes d'acide carbonique. Si l'on admet de plus que chaque pulsation du cœur fournit une once de sang, il s'en suit que 75 pulsations par minute font passer environ 5 livres de sang par les poumons : c'est

(1) Philosophical transact. for 1809, p. 417, et Meckel's archiv., t. III, p. 243.

(2) Berzélius, Thierchemie, p. 95.

bien le moins que l'on puisse admettre, puisque, par le fait, il en passe au moins 10 livres dans ce temps (1). Ces 5 livres devraient donc donner les 13 pouces cubes de gaz, ou chaque livre donner 2,6 pouces cubes, et seulement 1,3 pouce cube, si l'on admet les 10 livres. Mais on a démontré plus haut que le sang contient au moins $\frac{1}{5}$ de son volume en acide carbonique; et comme une livre fait à peu près 25 pouces cubes, chaque livre de sang veineux devrait contenir au moins 5 pouces cubes d'acide carbonique, quantité qui peut très bien fournir ces 2,6 pouces cubes ou 1,3 dans la conversion en sang artériel. La théorie que nous avons établie se soutient d'autant mieux que l'acide carbonique enfermé dans le sang est plus que suffisant pour fournir la quantité de ce gaz observée dans la respiration.

Action de l'Acide Sulfurique sur l'Hydrure de Benzoïle;

Par M. Aug. Laurent,

Ancien élève des Mines.

Peu de recherches m'ont présenté autant de difficultés que celles qui font le sujet de ce Mémoire, et cependant leur résultat est loin de compenser les peines qu'elles m'ont données. Cela tient à la nature particulière du corps sur lequel j'ai opéré. L'essence d'amandes

---

(1) [illegible] h der Physiologie, t. 1, p. 125.

amères est le Protée de la chimie; traitée par les mêmes réactifs, et en apparence dans les mêmes circonstances, elle donne naissance tantôt à certains composés, tantôt à d'autres; traitée par des réactifs différens, elle forme souvent les mêmes corps. C'est ainsi que, soumise à l'action du chlore, elle se change en sept ou huit composés différens; avec l'ammoniaque en cinq ou six; et avec l'acide sulfurique on obtient tantôt un corps, tantôt un autre.

Si on remarque que, vu le prix de l'essence dans le commerce, on la fabrique avec des mélanges de noyaux de pèches, d'abricots, de cerises, souvent fraudés par des amandes douces, et que, suivant le procédé employé dans sa préparation, soit en se servant d'eau pure, calcaire ou acidulée, soit en distillant *per ascensum* ou *per descensum*, on obtient des produits qui ne sont pas identiques, on concevra le genre de difficultés qui se présentent dans l'étude de ce corps.

1° J'ai versé sur un volume d'essence environ un tiers de volume d'acide sulfurique de Nordhausen; la liqueur s'est échauffée, elle est devenue légèrement brune et épaisse, et au bout d'un jour, en hiver, elle s'est solidifiée en une masse mamelonnée et radiée. En versant de l'eau sur celle-ci, elle s'est séparée en deux couches, l'une inférieure acide, et l'autre à moitié solide et légèrement brune. J'ai séparé ces deux couches et j'ai traité la supérieure par un mélange d'alcool et d'éther qui a dissous un peu d'essence non attaquée, et qui a laissé une poudre blanche peu soluble dans l'alcool froid. En faisant bouillir celle-ci avec de l'alcool, elle s'en est séparée par le refroidissement sous la forme de petits cristaux aciculaires.

2° En recommençant la même opération, et en apparence dans les mêmes circonstances, j'ai obtenu, comme précédemment, une poudre blanche peu soluble dans l'alcool, mais la forme des cristaux n'était pas la même que celle des précédens.

3° En recommençant encore la même opération avec un peu plus ou un peu moins d'acide sulfurique de Nordhausen, ou avec de l'acide ordinaire, j'ai obtenu certaines fois des résultats semblables, soit au n° 1, soit au n° 2, et d'autres fois je n'ai obtenu aucune matière cristalline.

Hydrate de benzoïle oblique.

La matière cristalline formée dans la première opération est incolore, inodore, insoluble dans l'eau, mais assez soluble dans l'éther; l'alcool froid n'en dissout qu'une petite quantité; s'il est bouillant, il la dissout assez bien, et par le refroidissement il l'abandonne sous la forme de petites aiguilles qui sont des prismes à quatre pans, à bases de parallélogrammes obliquangles; les bases sont toujours remplacées par deux facettes qui se coupent sous un angle aigu et qui reposent sur les angles solides du prisme.

Elle entre en fusion autour de 160°; chauffée sur une feuille de verre, elle cristallise par le refroidissement en une masse opaque composée de bourrelets circulaires et rayonnés; quelquefois elle reste transparente comme la gomme, sans apparence cristalline. Chauffée plus fortement, elle se volatilise, s'enflamme, mais elle ne laisse pas de résidu.

Di[illegible] une cornue, elle donne naissance à une

huile jaunâtre qui verdit sur la fin de l'opération ; si on reprend cette huile par l'éther, il reste un nouveau corps cristallisé en lamelles allongées.

L'acide nitrique bouillant l'attaque très difficilement ; il se dégage une odeur d'essence d'amandes amères ; mais je n'ai pas trouvé d'acide benzoïque dans la dissolution.

L'acide sulfurique de Nordhausen la dissout facilement, à l'aide de la chaleur, mais l'eau la précipite de cette dissolution, en partie altérée.

Cette matière, soumise à l'analyse, m'a donné les résultats suivans :

	I.	II.	III.	IV.	Moyenne.
Carbone..	75,21	76,00	75,40	75,62	75,55
Hydrogène	5,60	5,40	5,42	5,31	5,43
Oxigène..	19,19	18,60	19,48	18,95	19,02
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

La formule qui peut convenir à ces nombres est $2\,Bz + \frac{3}{2}\,H^2\,O$; elle représente un hydrate de benzoïle : j'y reviendrai plus bas.

Action de la potasse sur l'hydrate de benzoïle.

La potasse, en dissolution très concentrée, versée sur ce corps, le liquéfie de suite, mais sans le dissoudre ; en étendant la potasse avec de l'eau, l'huile disparaît. Si alors on fait évaporer la dissolution, l'huile reparaît peu à peu à la surface, et se dissout de nouveau quand on y ajoute de l'eau. Si dans la dissolution étendue on verse un acide quelconque pour neutraliser la potasse, il se

forme aussitôt un précipité d'hydrate de benzoïle non altéré.

Cette huile potassique est insoluble dans l'éther; mais elle se dissout en toutes proportions dans l'alcool. Conservée dans un tube non bouché, elle est restée liquide pendant deux jours, puis elle s'est prise en une masse fibreuse. A la distillation, elle donne de l'eau, une matière huileuse, et elle laisse dans la cornue un mélange de charbon et de carbonate de potasse.

100 parties de cette huile, exposées à l'air, perdent environ 8, 9 et 10 pour 100 d'eau avant de cristalliser.

100 parties d'huile cristallisée perdent 25 parties d'eau par une dessiccation de 100 et quelques degrés; et laissent une matière solide, boursoufflée, dont 100 parties renferment 17,10 de potasse.

Les formules qui s'adaptent à ces nombres sont les suivantes :

Sel sec....... $(2\,Bz + \frac{3}{2}\,H^2\,O + O\,K)$
Sel cristallisé.. $(2\,Bz + \frac{3}{2}\,H^2\,O + O\,K) + 10\,H^2\,O$
Sel huileux... $(2\,Bz + \frac{3}{2}\,H^2\,O + O\,K) + 14\,H^2\,O$

D'après la formule du sel sec, on aurait dû obtenir 17,50 de potasse pour 100.

Si je donne une formule pour l'eau du sel cristallisé et du sel huileux, c'est plutôt pour qu'on puisse se faire une idée de leur composition, que pour présenter des nombres atomiques : car la nature de ces corps ne permet guère de déterminer l'eau à un atome près.

L'hydrate de benzoïle, quoique susceptible de s'unir à la p[illegible] doit pas être regardé même comme un

acide faible, car il ne se dissout pas dans l'ammoniaque, et sa dissolution alcoolique ne rougit pas le tournesol.

Action du chlore sur l'hydrate de benzoïle.

En faisant passer du chlore sur ce composé liquéfié par la chaleur, il se dégage de l'acide hydrochlorique, et on obtient une matière huileuse qui met beaucoup de temps à se solidifier en partie. Si on fait bouillir cette matière avec de l'eau, on obtient une dissolution A et une matière huileuse insoluble B.

La dissolution A évaporée donne de petits cristaux incolores, dont la forme est un prisme droit à bases rectangulaires ordinairement sans modifications ; quelquefois deux arètes des bases sont légèrement tronquées.

Ces cristaux sont solubles dans l'alcool et l'éther ; après avoir été fondus, ils cristallisent comme dans l'eau et l'alcool. Ils sont combustibles, mais la flamme n'est pas verte sur les bords : ce qui indique l'absence du chlore ; ils paraissent volatils sans décomposition. L'ammoniaque les dissout, mais sans se combiner avec eux. L'acide nitrique les dissout également ; par l'évaporation, on obtient un autre composé.

La matière huileuse B est soluble dans l'alcool et l'éther. Elle se dissout en grande partie dans la potasse bouillante, et si on sature celle-ci encore chaude, par un acide, il se forme peu à peu un précipité blanc cristallin composé de lamelles irrégulièrement groupées comme des feuilles sur une branche d'arbre. Ces lamelles sont solubles dans l'alcool, fusibles, et cristallisent par le refroi-

dissement en masse fibreuse : ce n'est cependant pas de l'acide benzoïque.

Je regrette beaucoup de n'avoir pu faire les analyses des produits de l'action du chlore sur l'hydrate de benzoïle, car je pense qu'elles auraient pu jeter du jour sur la nature de ce dernier corps ; mais j'avais si peu de matière que je n'ai pu pousser plus loin mes recherches.

Hydrate de benzoïle rectangulaire.

Dans une autre opération, en faisant réagir l'acide sulfurique de Nordhausen sur l'essence d'amandes amères, j'ai obtenu un composé différent du précédent par la forme de ses cristaux. Ceux-ci sont des prismes droits à bases rectangulaires ; les bases sont toujours remplacées par deux facettes qui se coupent sous un angle obtus, et qui reposent sur les arètes horizontales du prisme. Le plus souvent, une des deux facettes prend beaucoup plus de développement que l'autre, de sorte que si on ne regardait plusieurs cristaux, on pourrait les prendre pour des prismes obliques à bases rectangulaires. Sans le microscope, je ne me serais pas aperçu de la différence qui existe entre ces deux composés obtenus dans les mêmes circonstances.

On pourrait peut-être croire que ces cristaux quoique différens de forme dérivent du même système, parce qu'il est difficile de distinguer au microscope si un cristal appartient au système droit à bases rectangulaires ou au système à bases de parallélogramme obliquangle; mais j'ai fait inutilement cristalliser à plusieurs reprises les deux es[illegible]lcool ; jamais je n'ai pu obtenir d'au-

tres formes que celles que j'avais employées. Cependant ces deux corps ont la même composition, et on peut, avec l'hydrate rectangulaire, obtenir l'hydrate oblique; pour cela, il suffit de maintenir le premier en fusion pendant quelques instans, puis de le redissoudre dans l'alcool bouillant; par le refroidissement, il se dépose des cristaux obliques.

Une particularité digne de remarque, c'est que malgré que ces deux corps s'obtiennent dans les mêmes circonstances, jamais je n'ai pu découvrir dans l'un d'eux un seul cristal de l'autre mélangé.

Pour faire voir combien la préparation de ces hydrates est entourée de bizarreries, je vais décrire un moyen que je n'ai employé qu'une seule fois pour préparer l'hydrate rectangulaire et qui m'a assez bien réussi.

J'avais traité de l'essence par de l'acide sulfurique de Nordhausen, puis par l'eau et l'alcool, comme je l'ai indiqué plus haut, mais je n'avais obtenu aucune matière cristallisable. Je répétai l'expérience sur la même essence, mais au lieu de décomposer par l'eau, la combinaison de l'acide avec l'essence, j'y versai d'abord de l'éther, puis je neutralisai peu à peu la dissolution par l'ammoniaque; il se sépara une couche huileuse qui, au bout de quelque temps, se solidifia et donna ensuite par l'alcool de l'hydrate rectangulaire.

La composition de l'hydrate oblique s'éloigne peu de celle du benzoate d'hydrure hydraté, récemment analysé par MM. Pelouze et Liebig, et obtenu par M. Winckler, en faisant passer du chlore humide sur l'huile essentielle du laurier-cerise.

M. Pelouze ayant bien voulu me remettre un échan-

tillon de ceux-ci, je les ai trouvés absolument identiques et de forme et de propriétés avec l'hydrate de benzoïle rectangulaire : ce qui a jeté un peu de doute dans mon esprit sur mes analyses. Mais en les comparant avec celle de MM. Pelouze et Liebig, et avec celle d'un autre benzoate d'hydrure de benzoïle anhydre découvert par M. Liebig, en faisant passer du chlore humide dans l'essence d'amandes amères; et ayant égard, d'un autre côté, aux propriétés de ces corps, il m'a semblé qu'on pouvait les considérer comme des hydrates de benzoïle.

Voici le tableau de ces analyses et les résultats calculés dans les deux hypothèses.

	Sesquihydrate oblique. (Laurent.)	Idem rectangul. (Pelouze et Liebig.)	Hydrate. (Liebig.)
Carbone..	75,55	76,33	Je ne connais pas
Hydrogène	5,43	5,64	les résultats de
Oxigène..	19,02	18,03	l'analyse.
	100,00	100,00	

Calculés d'après la formule

$(2\ Bz + \frac{3}{2}\ H^2\ O)$ et $(2\ Bz + H^2\ O)$:

C^{36}......	75,52	C^{36}......	77,04
H^{23}......	5,06	H^{22}......	4,94
$O^{3\,1/2}$....	19,42	O^{3}......	18,02
	100,00		100,00

Calculés d'après la formule

$(Bz\,O + 2\,Bz\,H^2 + H^2\,O)$ et $(Bz\,O + 2\,Bz\,H^2)$:

C^{84}......	75,80	C^{84}......	77,86
H^{36}......	5,36	H^{34}......	5,14
O^8......	18,84	O^7......	17,00
	100,00		100,00

Il est assez difficile de se prononcer d'après ces analyses : cependant j'avoue que la quantité d'hydrogène trouvé doit plutôt faire regarder ces corps comme des benzoates d'hydrure anhydres et hydratés (1). Mais la combinaison potassique, dans cette dernière hypothèse, serait très compliquée, car elle devrait être représentée par la formule

$$\underbrace{(2\,Bz\,O + 4\,Bz\,H^2 + 2\,H^2\,O + 3\,K\,O)}_{\text{Anhydre.}} + \underbrace{30\,H^2\,O}_{\text{Cristallisé.}}$$

Il est, d'un autre côté, difficile de comprendre, dans cette même hypothèse, pourquoi la potasse bouillante ne convertit pas ce corps en benzoate et en hydrure de benzoïle, et pourquoi le chlore ne le change pas en acide benzoïque et en chlorure de benzoïle.

Pour résoudre ces difficultés, j'ai essayé de préparer ces composés par le chlore humide et l'essence d'amandes amères ; mais je n'ai obtenu que de l'acide benzoïque et une petite quantité d'un nouveau corps insoluble, ou presque insoluble dans l'alcool.

---

(1) Pendant l'impression de ce Mémoire, j'ai fait une nouvelle analyse, qui m'a donné 75,43 de carbone et 5,48 d'hydrogène, malgré que j'aie pris un excès de précaution pour éviter la présence de l'humidité. Il faut donc regarder ces composés comme des benzoates d'hydrure.

Acide formobenzoïlique.

En versant de l'acide sulfurique sur de l'essence d'amandes amères, il ne se dégage pas d'acide sulfureux, quoique le mélange s'échauffe souvent assez pour entrer en ébullition. L'hydrate de benzoïle se formant probablement aux dépens de l'oxigène de l'acide sulfurique, j'ai pensé que celui-ci, ramené à l'état d'acide hypo-sulfurique ou sulfureux, réagissait sur une autre portion d'essence pour former un acide analogue à l'acide sulfovinique. J'ai donc concentré la liqueur acide; et par le refroidissement, il s'est formé à la surface du liquide une matière un peu ferme à peine cristalline. Je l'ai enlevée et je l'ai purifiée en la faisant dissoudre et cristalliser dans l'eau pure. Ayant reconnu en elle des propriétés acides, j'ai cherché à en préparer de nouveau pour l'étudier convenablement; mais sur six essais, je n'ai réussi que deux fois, et j'en ai obtenu encore moins que la première.

Malgré le peu de matière que je possédais, j'en ai fait l'analyse, mais sans avoir l'espérance d'arriver à bien en constater la nature; en voici les résultats :

Carbone..........	64,10
Hydrogène........	5,40
Oxigène..........	30,50
	100,00

Sa composition est la même que celle de l'acide formobenzoïlique. D'après la formule $C^{32} H^{16} O^{6}$, on aurait dû obtenir

Carbone..........	63,58
Hydrogène........	5,20
Oxigène..........	31,22

Nouvelles Expériences sur les Turbines.

M. Arago a communiqué à l'Académie les résultats des expériences qui viennent d'être faites à Gisors sur une turbine de M. Fourneyron. Voici, dit-il, les circonstances qui ont rendu ces nouvelles expériences nécessaires :

La ville de Paris est alimentée, en eau de Seine, par des machines à vapeur établies à Chaillot, au Gros-Caillou, au quai des Ormes, à la Rapée et par une roue hydraulique à palettes située sous une des arches du pont Notre-Dame. Cette dernière machine, quoiqu'elle soit en très mauvais état, entre dans le produit total d'environ 430 pouces d'eau de rivière que la ville distribue pour 70 à 80 pouces de fontainier, élevés à 26 mètres. Il me parut évident que sans changer en aucune manière les conditions de la navigation actuelle de la Seine, le produit de la force motrice dépensée au pont Notre-Dame pourrait être considérablement augmenté, et dès-lors je regardai comme un devoir d'étudier ce problème. Depuis quelques mois le cadre dans lequel j'avais voulu primitivement me renfermer s'est notablement agrandi. Des projets actuellement en discussion au sein de l'administration des Ponts-et-Chaussées, m'ont conduit à penser que la navigation de la Seine pourrait avec avantage s'établir sur le seul bras gauche. Dans cette hypothèse, un barrage mobile serait installé au pont Notre-Dame et y procurerait une chute de 70 à 75 centimètres en temps de crue, et de un mètre et demi à l'étiage. Pendant l'été, qua[illegible]rie d'eau se fait si vivement sentir dans la plu[illegible]rs de la capitale, on aurait donc pour

pourvoir aux besoins des habitans et aux divers services de propreté et de salubrité une force représentée par le débit du bras droit de la Seine (il est alors d'environ cent mètres cubes d'eau par seconde) tombant d'un mètre et demi de hauteur, c'est-à-dire la force de 2000 chevaux travaillant nuit et jour.

L'immensité de cette force ne devait pas me dispenser de chercher le meilleur moyen d'en tirer parti. Après bien peu d'hésitation, je reconnus qu'il faudrait adopter les turbines de M. Fourneyron. J'écrivis à ce jeune et habile ingénieur de venir à Paris; il étudia avec moi toutes les conditions du problème, et rédigea d'après mon désir un projet détaillé d'établissement hydraulique dans lequel sa machine jouerait le principal rôle.

Les choses en étaient là, lorsque je m'en ouvris à M. de Rambuteau dont l'ardeur éclairée pour tout ce qui peut contribuer à l'assainissement, à l'embellissement de la capitale et au bien-être de sa population ne sera jamais surpassée. Je lui demandai de soumettre mes idées à l'examen d'une commission. J'émis même le vœu que diverses personnes très habiles, mais qui, faute d'expériences directes, avaient publiquement manifesté des opinions peu favorables aux turbines, fussent comprises au nombre des juges que je sollicitais. M. de Rambuteau souscrivit à tous mes désirs avec une inépuisable complaisance. Dès la première réunion de la commission, les objections que j'avais prévues, ou plutôt que j'avais provoquées, se manifestèrent. Personne, en présence de faits authentiques, ne pouvait méconnaître que sous l'action de très fortes chutes les turbines donnent des résultats en quelque sorte inespérés; mais sur la Seine les chutes seraient toujours faibles, les turbines

ne sauraient manquer d'avoir de grandes dimensions ; de plus elles devraient être constamment immergées ; de là des doutes, des craintes très naturelles que des expériences directes pouvaient seules dissiper.

Malheureusement il n'existe encore à quelque distance de Paris qu'une seule turbine, et elle a été construite pour une chute de deux mètres au moins. Cette machine est d'ailleurs le moteur du très grand établissement de tissage mécanique d'Inval, près de Gisors. Si elle cesse de marcher, quatre cents métiers et trois à quatre cents ouvriers restent inactifs. Il y avait là des difficultés qui nous paraissaient, qui devaient nous paraître insurmontables. MM. Davilliers, propriétaires d'Inval, en ont jugé autrement : l'expérience qu'on désirait tenter devant être utile à la science, à l'industrie, à la ville de Paris, ils n'ont plus calculé les embarras qu'elle amènerait à sa suite, les dépenses qu'elle nécessiterait ; avec une libéralité que je caractériserais toujours trop faiblement si j'en juge par la reconnaissance qu'elle m'a inspirée, la turbine et le cours d'eau qui la met en jeu ont été pendant tout le temps nécessaire (un dimanche, un lundi et la moitié du mardi suivant) entièrement à la disposition des commissaires désignés par M. le Préfet de la Seine. Ces commissaires étaient M. Mary, ingénieur en chef des Ponts-et-Chaussées, attaché aux travaux de Paris ; M. de Saint-Léger, ingénieur des mines à Rouen ; M. Maniel, élève de troisième année à l'École des Ponts-et-Chaussées, et M. Fourneyron lui-même. Le tableau qui suit renferme les divers résultats qu'ils ont obtenus en opérant avec la plus scrupuleuse attention. Des difficultés [illegible] m'est pas donné en ce moment de prévoir viend[illegible] ouer mon projet devant le Conseil

municipal de Paris, que les expériences d'Inval n'en seraient pas moins une précieuse acquisition pour la science, puisqu'elles assignent définitivement à la turbine le rang qui lui appartient parmi les meilleurs moteurs hydrauliques.

Voici maintenant quelques détails sur la manière dont MM. Mary, de Saint-Léger, Maniel et Fourneyron ont opéré. Je rappellerai que d'ordinaire la turbine d'Inval travaille avec une chute de 2 mètres environ et sans être immergée au delà de 4 à 5 décimètres.

On a établi dans le bief d'aval un barrage qui forçait l'eau à y prendre un niveau beaucoup plus élevé que la turbine et à se déverser sur la crête du barrage, ce qui a donné le moyen d'immerger la roue autant qu'on a voulu, et a procuré un déversoir commode pour le jaugeage du volume d'eau dépensé.

On aurait pu aussi pour diminuer la chute autant qu'on le désirait n'employer que ce barrage en l'élevant successivement par des hausses préparées à cet effet, mais l'énorme pression qui s'en serait suivie aurait nécessité une construction très solide que l'on a cru plus convenable d'éviter en faisant baisser le niveau d'amont à la troisième série d'expériences par la diminution de l'ouverture des vannes qui règlent à volonté l'alimentation du canal supérieur.

On a fait trois séries d'expériences : la première en barrant le bief inférieur de manière à élever ses eaux jusqu'à ce que la chute fût réduite à n'avoir de hauteur que $1^m,177$ à $1^m,127$ (voir le tableau).

Ensuite on a exhaussé le barrage jusqu'à réduire la chute à une hauteur de $0^m,598$ à $0^m,626$ (voir le tableau) pour les expériences de la seconde série.

Enfin pour la troisième série on a réglé le niveau du bief supérieur de manière à ne réserver que $0^{m},293$ à $0^{m},317$ de chute.

Dans la première série la roue était déjà complétement immergée; il y avait $1^{m},15$ de hauteur d'eau au dessus du plan inférieur des aubes, et $0^{m},77$ au dessus du plan supérieur.

Dans la deuxième et la troisième série la profondeur d'immersion était de $1^{m},505$ et $1^{m},36$ au dessus du plan supérieur, et $1^{m},885$ et $1^{m},74$ au dessus du plan inférieur sur lequel reposent les aubes.

Le jaugeage de l'eau qui entrait dans la turbine a toujours été fait au déversoir du bief inférieur dont la crête était parfaitement horizontale et les joints étanchés. Avant d'ouvrir la vanne de la turbine, on a placé à 7 mètres environ en amont du barrage un flotteur destiné à indiquer l'épaisseur de la nappe d'eau qui se déverserait. A l'endroit où le flotteur se trouvait on remarquait une tranquillité parfaite à la surface de l'eau dont le niveau n'avait pas encore commencé à s'infléchir.

Le zéro du flotteur était à la hauteur du barrage. Pendant que la vanne de la turbine était fermée à fond et qu'il ne passait pas d'eau dans cette dernière, les fuites à travers les parois du bassin, le fond du plancher, etc., donnaient lieu à l'écoulement d'une nappe d'eau dont l'épaisseur était de $0^{m},025$. Le volume correspondant à cette hauteur n'entrant point dans la roue a dû être retranché du volume total jaugé afin de trouver le volume d'eau qui a réellement agi sur la turbine. Cette observation [illegible] à la première série d'expériences.

Q[illegible] autres séries, la perte due aux fuites

indiquées a diminué dans le rapport de la racine carrée des hauteurs de chute, et comme entre le barrage primitif et la hausse qui lui a été superposée il se trouvait un joint non hermétiquement fermé, on a laissé le régime s'établir. Après un certain temps, on a pu remarquer que le niveau se maintenait exactement à fleur du barrage exhaussé ; le volume jaugé en déversoir représentait exactement la dépense faite par la turbine.

Pour calculer le volume de l'eau déversée, on s'est servi de la formule recommandée par M. d'Aubuisson (p. 78 et 79 de son Traité d'Hydraulique). Cette formule est

$$Q = 1{,}80\ l.H^{\frac{3}{2}}.$$

l, largeur du déversoir, était égale ici à $2 \times 3^{m},05 = 6^{m},10$;

H, représente la distance verticale de la crête du déversoir au niveau de la surface de l'eau qui s'écoule, ce niveau étant pris au dessus du remou ;

Q, la dépense du déversoir par seconde, exprimée en mètres cubes;

h, la hauteur de chute de l'eau agissant sur la roue. Le travail théorique exprimé en kilogrammes élevés à un mètre en une seconde sera alors

$$1000.Qh^{kil.m}.,$$

et en chevaux,

$$\frac{1000\ Qh}{75} = \frac{1800\ lh\ H^{\frac{3}{2}}}{75}.$$

X étant le travail théorique,

$$X = 24\ lh.H^{\frac{3}{2}}.$$

Les valeurs de h et de H étaient données par trois flotteurs convenablement disposés.

H étant compté exactement à partir de la crête du déversoir, on a vu que pour les expériences de la première série il faudra prendre

$$X = 24\, lh\left[H^{\frac{3}{2}} - (0{,}025)^{\frac{3}{2}}\right].$$

Le frein dont on s'est servi se composait d'une poulie en fonte solidaire avec l'arbre de couche, et dont le diamètre égale $1^m,308$. Deux joues en bois, serrées et mastiquées contre la fonte, servaient de base à ce cylindre et laissaient entre leur circonférence intérieure et l'arbre un vide circulaire par lequel on injectait de l'eau dans l'intérieur de la poulie au moyen du boyau d'une pompe à incendie. Cette eau s'écoulait par un siphon afin d'obtenir un renouvellement continuel. On empêchait ainsi l'échauffement des surfaces frottantes.

Deux fortes mâchoires en bois embrassaient la poulie; elles étaient réunies par des boulons dont un homme intelligent manœuvrait continuellement les écrous. La mâchoire supérieure se prolongeait d'un côté au delà de la mâchoire inférieure, et portait un arc de cercle à gorge sur lequel passait la corde qui servait à la suspension du plateau des poids. L'arc de cercle de la corde avait son centre sur l'axe même de l'arbre, et son rayon, que nous appellerons R, était égal à $4^m,103$.

On n'a pas cessé pendant les expériences d'entretenir grasse la surface de la poulie. Au moyen de toutes ces précautions, le frein a parfaitement fonctionné sans jamais donner d'oscillation de plus de $0^m,20$ au plateau.

Des arrêts étaient disposés pour éviter tout accident dans l[illegible] le frein aurait pu être entraîné par la poulie

Avant tout, on a fait reposer les mâchoires du frein sur la poulie par l'intermédiaire d'un couteau, et l'on a équilibré tout le système au moyen de contre-poids qui ont été conservés pendant tout le temps des expériences.

Cela posé, soient :

P, le nombre de kilogrammes que porte le plateau dans une expérience ;

R, le rayon de l'arc de suspension $= 4^{m},103$;

N, le nombre de tours que fait la poulie par minute ;

π, le rapport de la circonférence au diamètre.

La quantité d'action donnée par la machine sera

$$(2\pi RPN)^{\text{kilog. m.}} \text{ par minute.}$$

Si l'on veut exprimer cette force en chevaux et la représenter par Y, on a, en divisant par $60 \times 75 = 4500$, l'expression ci-dessous :

$$Y = \frac{2\pi RPN}{4500} = 0{,}001396RP ;$$

$\frac{Y}{X}$ donnera le rapport du travail réel au travail théorique, et mesurera par conséquent la bonté de la machine.

Il est important de faire observer que le frein était appliqué non pas sur l'arbre vertical de la turbine, mais bien sur l'arbre horizontal qui en reçoit le mouvement au moyen d'une paire de roues d'engrenage d'angle. De manière que les rapports $\left(\frac{Y}{X}\right)$ trouvés et donnés dans le tableau suivant *sont évidemment trop faibles de toute la perte de force occasionnée par les frottemens des engrenages et des tourillons des arbres contre leurs coussinets.*

Tableau des expériences faites à Inval, sur la turbine de M. Fourneyron, le 23 janvier 1837.

PREMIÈRE SÉRIE.

	[...]ation de la chute 2m,067 indiquée				Chute réelle H.	Charge du frein P.	Nombre de tours de l'arbre portant le frein.		Hauteur de l'eau au dessus du déversoir *h*.	Volume d'eau dépensé par la roue hydraulique en une seconde.	Travail théorique exprimé en chevaux X.	Travail effectif calculé au moyen du frein Y.	Effet utile, ou rapport entre le travail effectif et le travail théorique $\frac{Y}{X}$.
	par le [...]tteur d'amont.		par le flotteur d'aval.										
	[...]uccessiv.	Moyenne.	Successiv.	Moyenne.			Comptés à plusieurs époques de chaque expérience.	Moyenne N.					
1	+0,100 +0,103 +0,115	+0,107	—1,000	—1,000	m. 1,174	k. 90	48 47 47 49	tours. 48	m. 0,405	m. 2,7867	45,641	24,74	0,56690
2	+0,145 +0,115 +0,110 +0,105 +0,100 +0,095	+0,111	—1,008	—1,008	1,170	100	45 45 45 45 44 44 45	44,25	0,405	2,7867	45,495	27,88	0,6410
3	+0,085	+0,085	—1,010	—1,010	1,142	150	35	35	0,397	2,70316	41,16	30,071	0,73059
4	+0,090 +0,095	+0,092	—1,010	—1,010	1,149	190	28	28	0,396	2,69155	41,25	30,542	0,74041
5	+0,098 +0,085 +0,080 +0,075	+0,084	—1,010	—1,010	1,141	210	26	26	0,394	2,67165	40,64	31,274	0,76946
[illegible]	+0,065	[illegible]						[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]

Suite du tableau précédent. — DEUXIÈME SÉRIE.

Numéros des expériences.	Variation de la chute 2m,067, indiquée par le flotteur d'amont. Successiv.	Moyenne.	par le flotteur d'aval. Successiv.	Moyenne.	Chute réelle H.	Charge du frein P.	Nombre de tours de l'arbre portant le frein. Comptés à plusieurs époques de chaque expérience.	Moyenne N.	Hauteur de l'eau au dessus du déversoir h.	Volume d'eau dépensé par la roue hydraulique en une seconde.	Travail théorique exprimé en chevaux X.	Travail effectif calculé au moyen du frein Y.	Effet utile, ou rapport entre le travail effectif et le travail théorique $\frac{Y}{X}$.
					m.	k.		tours.	m.	m.			
7	+0,100 +0,105 +0,110	+0,105	—1,573 —1,574	—1,5735	0,598	150	»	12,33	0,308	1,8769	14,96	9,181	0,61370
8	+0,125	+0,125	—1,574	—1,574	0,618	150	»	10,33	0,310	1,8951	15,616	8,875	0,56833
9	+0,150	+0,150	—1,575	—1,575	0,622	150	»	10,00	0,311	1,90437	15,795	8,59	0,54391
10	+0,150 +0,154	+0,152	—1,576	—1,576	0,623	110	»	18,00	0,312	1,91348	15,895	11,34	0,71343
11	+0,154	+0,154	—1,578	—1,578	0,623	120	»	15,00	0,310	1,8951	15,742	10,51	0,68263
12	+0,157	+0,157	»	—1,578	0,626	100	»	19,33	0,311	1,90437	15,895	11,07	0,69645
					(Profondeur d'immersion, 1m,83.)								
					TROISIÈME SÉRIE.								
13	—0,257	—0,257	»	—1,313	0,317	40	»	14,50	0,247	1,3479	3,697	3,32	0,58276
14	—0,25 —0,255	—0,252	»	—1,308	0,308	45	»	15,00	0,243	1,3155	3,384	3,35	0,62221
15	—0,260	—0,256	—1,508 —1,502	—1,505	0,302	50	»	10,00	0,240	1,2901	3,198	2,36	0,55022
16	—0,270 —0,275	—0,273	—1,503 —1,500	—1,501	0,293	55	»	14,75	0,240	1,2901	3,043	2,957	0,58656
					(Profondeur d'immersion, 1m,74.)								

Recherches sur la Force Coërcitive et la Polarité des Aimans sans Cohésion;

PAR LE Dr DE HALDAT.

Quoique les faits relatifs au magnétisme anciennement découverts soient très nombreux, que ceux qui l'ont été de nos jours le soient bien plus encore, je ne crois pas qu'il soit inutile d'en rassembler, car il serait imprudent de dire : que peut-il y avoir là de neuf? quand l'histoire de la science nous apprend que des faits, en apparence peu importans, ont si fréquemment amené des révolutions dans les théories, et renversé des systèmes considérés comme à l'abri de toute objection. Guidé par ces principes, j'ai continué à recueillir ceux qui m'ont paru dignes d'attention dans cette partie de la science, qui bien qu'enrichie nouvellement de découvertes d'une grande importance, présente encore des profondeurs et même des mystères. Les faits dont je parlerai dans ce Mémoire, sont relatifs à la force coërcitive sur laquelle on a proposé autrefois, ainsi que sur la polarité des aimans, tant d'hypothèses ridicules, maintenant expliqués au moyen des courans moléculaires qui ressemblent singulièrement aux petits tourbillons de Privat de Molière, l'un des derniers Cartésiens; système depuis long-temps oublié, mais il me semble heureusement imité en ces derniers temps.

On croit généralement que la trempe si puissante pour

augmenter la dureté et la cohésion du fer et de l'acier, n'augmente la force coërcitive que par l'accroissement de cette propriété, qu'en augmentant la force attractive des molécules intégrantes; cependant l'expérience contredit cette opinion, car si l'on emplit de limaille de fer un tube cylindrique de laiton, à parois minces de 12 à 15 millim. de diamètre, sur 12 à 15 centimètres de longueur exactement clos à l'une de ses extrémités, fermé à l'autre par un tampon à vis également en laiton, et qu'on magnétise le cylindre par l'un des procédés connus, il acquiert des pôles aussi distincts et non moins permanens qu'une tige de fer écrouie de même dimension. Cet effet ne m'a pas semblé notablement augmenté par la condensation de la masse de limaille, ce qu'on peut produire par le moyen du tampon à vis, qui pouvant entrer de trois à quatre centimètres dans le tube, est propre à produire cet effet.

Si après avoir desserré le tampon, on agite cette masse de particules de fer indépendantes, mais magnétisées, de manière à changer la position qu'elles avaient entre elles, on diminue la polarité, et elle cesse quand le mélange est complet. Mais ce qui prouve combien la cohésion est peu nécessaire entre les parties d'une telle masse pour jouir de la polarité magnétique qui dépend de la force coërcitive, c'est qu'elle subsiste après qu'on a agité et déplacé ces particules de fer, si leurs positions respectives ne sont pas changées dans le plus grand nombre. On peut en effet, après avoir desserré le tampon, faire jouer la masse cylindrique de limaille parallèlement à l'axe du tube, sans détruire complétement la polarité, quoique dans le mouvement un grand nombre de molécules

aient éprouvé nécessairement des changemens dans leurs positions relatives.

Voulant constater jusqu'à quel point on pourrait diminuer le contact entre les particules de fer, c'est-à-dire affaiblir la cohésion sans détruire la polarité du cylindre de limaille, j'ai remplacé moitié du volume par autant de sable de rivière, qui a été soigneusement mêlé avec les particules de fer, et l'aimantation de ce mélange lui a donné la polarité comme avant cette addition. Comme le sable interposé entre les molécules de fer en favorise beaucoup la mobilité, cette addition est commode pour faire cesser la polarité, quand on veut opérer le mélange des deux espèces de molécules en agitant la masse. J'ai doublé le volume du sable, et quoiqu'alors le fer n'entrât plus que pour un quart dans le mélange, la polarité a pu encore être communiquée à cette masse hétérogène, dont les parties magnétisables étaient alors très éparses et tellement dépourvues de cohésion, que quelques secousses suffisaient pour opérer la neutralisation. Enfin, j'ai augmenté la quantité de sable jusqu'à réduire le fer à ne former que la sixième partie du volume, sans que la polarité, quoique très affaiblie, ait cessé totalement de se manifester. Alors on pouvait la faire disparaître par une faible agitation. Il me semblait peu probable qu'une couche de fer à l'état pulvérulent pût manifester les figures magnétiques, vu que le fer doux, pourvu de la cohésion, ne possède cette propriété qu'à un faible degré. J'ai en effet inutilement tenté d'en tracer sur une couche de limaille de fer de quelques millimètres d'épaisseur, disposée horizontalement sur une table et pressée par ice.

Les expériences que je viens de décrire, ont avec celles rapportées dans le petit traité de Michel et Canton, publié par Duhamel et Antheaume, des relations qui toutefois ne permettent pas de les confondre. Le but de ces physiciens était, comme ils l'annoncent, de faire des aimans artificiels avec de la mine de fer magnétisable, réduite en petites parcelles; ils liaient toutes ces particules par un ciment capable de donner à la masse une consistance assez grande pour la rendre propre à recevoir l'application des procédés d'aimantation, et à s'opposer au déplacement des parties magnétiques. Ces expériences, ainsi que les nôtres, seraient sans doute de peu d'importance, si elles n'étaient propres, comme il me semble, à répandre quelque lumière sur la force coërcitive et la cause prochaine de la polarité des aimans. Soit en effet, qu'avec feu Ampère, on les considère comme des instrumens analogues, semblables aux solénoïdes qu'il a ingénieusement imaginés pour les représenter, ou qu'on préfère de les considérer comme des piles magnétiques analogues à celles de Volta, on est obligé de reconnaître que la polarité, qui dépend de la séparation des deux fluides et de leur concentration aux extrémités des aimans, est nécessairement l'effet de l'action mutuelle des molécules dont l'aimant est composé, en sorte que chacune doit être considérée comme un petit aimant qui, ayant deux pôles, agit à la manière des élémens des piles voltaïques. Pourrait-on douter de cette influence réciproque des molécules qui composent les aimans, quand on sait que toutes les causes capables de changer leur situation respective dans nos aimans, sans cohésion, détruisent leur polarité, soit en tournant un nombre à

peu près égal de pôles de chaque espèce dans un sens opposé à chaque partie de la masse magnétique, soit en troublant la disposition normale de leurs élémens, de la même manière qu'on annulle l'action d'une pile voltaïque en opposant entre eux les élémens homogènes d'un certain nombre de couples.

Les principes avec lesquels on explique la polarité des aimans, ne reposant jusqu'alors que sur des analogies et des raisonnemens, trouveraient ici des preuves expérimentales; et si l'on pouvait espérer de remonter à la cause première de la polarité des molécules que nous désignons sous le nom d'élémens magnétiques, il ne serait pas déraisonnable d'en attendre quelque lumière. D'abord elles nous prouvent que la source de la polarité des aimans réside dans leurs molécules intégrantes, puisque l'atténuation de ces particules ne change rien à leur puissance, comme on peut le constater en employant dans nos expériences de la batiture de fer, dont la fragilité permet l'atténuation à un degré extrême. Cet oxide broyé, porphyrisé, passé par des tamis dont le tissu était des plus serrés, introduit dans le même tube de cuivre dont nous nous sommes servi avec la limaille, a reçu et conservé la polarité comme cette substance.

Ces faits nous indiquent sans doute la source de la polarité des aimans dans leurs molécules intégrantes, mais il faut convenir qu'ils répandent peu de lumière sur sa cause première; car en donnant des pôles aux molécules, on est forcé de reconnaître que ces pôles, chargés de fluides hétérogènes, qui tendent sans cesse à se neutraliser et avec une force que la petitesse de la distance doit rendre extrêmement puissante; ces fluides de-

vraient se neutraliser constamment. Nous sommes donc conduits à reconnaître une force spéciale, dont la nature ne nous est pas plus connue que celle de l'affinité. Quelle que soit, au reste, la théorie adoptée, la difficulté subsistera toujours; elle existera pour les physiciens qui admettent le fluide magnétique dans tous les corps, et ne sera pas moins grande pour ceux qui restreignent la faculté de le posséder à quelques substances seulement, car tous sont obligés de donner la raison de la polarité à la faculté coërcitive. Dans l'opinion de ceux qui regardent tous les corps comme susceptibles de l'état magnétique, opinion qui était celle de Coulomb, les fibres végétales, les petits crins, les brins d'amiante, les petits fils métalliques de 8 à 10 millim. de longueur, suspendus à de simples fils de coccon entre deux faisceaux magnétiques puissans, ne se placent dans la direction commune de leurs pôles, que parce qu'ils sont influencés par ces aimans, ce qui veut dire qu'ils sont susceptibles de devenir magnétiques par la décomposition de leur fluide propre. Selon les mêmes physiciens, les aiguilles aimantées ne sont entraînées par les disques de M. Arago, que parce que les aiguilles développent par l'influence de leurs pôles des points magnétiques de noms contraires à ceux de ces pôles à la surface des disques, et excitent ainsi entre ces corps une force attractive par laquelle les aiguilles sont entraînées.

Cette explication simple, prouvée par l'influence efficace des disques de fer doux qui entraînent les aiguilles, se magnétisant facilement et se neutralisant de même, ne l'est pas moins par la nullité d'action des disques d'acier qui, ne pouvant devenir magnétiques par l'influence

des pôles des aiguilles, trop peu énergiques pou
effet, les livrent totalement à l'influence de la ter
moins qu'on ne préfère expliquer cette nullité d'a
des disques d'acier, en supposant que, comme ils
doués de force coërcitive, ils se chargent à la fo
deux fluides qui les rendent à l'état neutre. La ra
avec laquelle le fer perd et reprend l'état magnét
maintenant si bien connue, dissipe les objections
cipales qu'on aurait pu nous opposer, et me sembl
dre inutile l'hypothèse des courans, imaginée par I
et admise par d'autres physiciens, pour expliqu
phénomènes que nous devons à l'ingénieuse sagac
M. Arago. Je ne dois pas omettre ici que la limai
fer, établie en couche mince sous une glace, amor
oscillations de l'aiguille aimantée, comme le fai
lame de fer, quoiqu'avec moins d'énergie; les part
qui la composent étant, comme celles qui jouisse
la cohésion, susceptibles de magnétisme transitoire

Une difficulté pour la solution de laquelle j'in
les lumières des physiciens qui, en ces derniers te
ont enrichi la science du magnétisme de faits si r
quables, est celle qui se tire de l'analogie, ou pour
dire de l'identité des fluides électrique et magnét
maintenant admise. Puisque l'électricité produit le
nomènes du magnétisme, et que réciproqueme
phénomènes électriques sont produits par l'infl
magnétique, comment se fait-il que le fluide magn
qui dans ce système n'est que le fluide électrique,
être séquestré, retenu, isolé en une partie circon
d'une lame d'acier, comme on le voit dans les f

 lorsqu'on sait d'ailleurs que le fluide

trique se répand sur les surfaces métalliques avec une si grande facilité, pour ne pas dire avec une vitesse incommensurable et avec une énergie incoërcible! Faut-il donc encore ici admettre une puissance spéciale, une qualité exceptionnelle? ou ne devrait-on pas admettre préférablement deux fluides différens, semblables, mais non identiques, dont l'un est la cause générale des phénomènes électriques, et l'autre des phénomènes magnétiques; doués de propriétés analogues, et chacun du pouvoir de mettre en action son congénère; en sorte que l'aimantation des aiguilles par l'électricité, serait toujours l'effet du magnétisme, mais développé par l'électricité, comme les phénomènes du magnétisme par induction, seraient les effets de l'électricité développée par le fluide magnétique. Cette hypothèse, me dira-t-on, avancerait-elle beaucoup une science qui se compose essentiellement de faits? Mais si elle éclaircissait quelques difficultés, celles par exemple que nous rencontrons dans les phénomènes de la force coërcitive des aimans, qui ne trouvent dans l'électricité de faits analogues que ceux de la bouteille de Leyde ou de l'électrophore, analogies toutefois assez peu exactes, serait-elle sans quelque utilité? et ne pourrait-elle jouir du privilége le plus incontestable de tous les systèmes, en fournissant un moyen de grouper des faits?

Si nous fixons de nouveau notre attention sur les aimans sans cohésion, nous pouvons encore en tirer des inductions qui serviraient peut-être à expliquer quelques faits appartenant au magnétisme. La facilité avec laquelle on détruit la polarité dans ces sortes d'aimans, par le déplacement de leurs molécules intégrantes, ne peut-elle

pas nous dévoiler la cause de l'altération de la force magnétique dans les aimans composés d'élémens unis par la force de cohésion? Si les aimans qu'on traite trop rudement, auxquels on arrache trop souvent et avec trop de violence leur ancre ou pièces de contact, perdent leur polarité, ne doit-on pas l'attribuer à l'agitation de leurs molécules, dont une partie déplacée plus ou moins complétement, opère la neutralisation de celles dont la position n'a pas varié?

Quoiqu'il semble difficile d'admettre le déplacement des molécules intégrantes en des corps où elles semblent, comme dans le fer ou l'acier, retenues par une agrégation si puissante, on ne peut guère la révoquer en doute quand on voit les figures magnétiques tracées sur des lames d'acier, où elles se conservent pendant des années entières tant qu'elles sont à l'abri des chocs, s'affaiblir et disparaître en quelques minutes dès qu'on leur communique des secousses violentes en les frappant sur une table de bois avec un maillet aussi de bois, qui les fait vibrer et sautiller avec violence. La polarité communiquée par la torsion, les frictions sous l'influence de la terre; celle communiquée à des fils de fer non recuits et placés hors de la sphère d'activité de faisceaux magnétiques, lorsqu'on les frotte avec des corps durs autres que le fer, l'acier, confirment notre opinion et semblent de plus annoncer que le frottement, considéré comme condition essentielle de l'aimantation, l'est encore à raison du mouvement imprimé aux molécules susceptibles du magnétisme, et dont elles favorisent l'arrangement normal [illegible] peut magnétiser à distance et sans contact, c[illegible] vons prouvé dans le mémoire sur

Jours.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Maxim.	Minim.	ÉTAT DU CIEL A MIDI.	VENTS A MIDI.
1	757,01	+15,4		756,47	+17,2		755,79	+17,6		757,54	+12,0		+18,1	+10,8	Couvert.	O. S. O.
2	757,67	+14,1		757,65	+16,0		757,25	+16,5		757,33	+13,0		+16,8	+10,0	Eclaircies.	O. N. O.
3	756,95	+14,6		756,77	+15,7		756,22	+15,4		756,54	+13,9		+17,9	+ 9,5	Couvert.	O. N. O.
4	759,49	+11,6		759,65	+16,0		759,22	+16,9		759,97	+15,9		+17,8	+ 9,4	Beau.	N. E.
5	761,46	+15,4		760,99	+16,2		760,29	+19,8		759,78	+15,8		+20,4	+ 9,3	Nuageux.	S. E.
6	758,59	+17,7		758,15	+20,2		757,57	+21,1		758,40	+16,4		+22,5	+10,1	Nuageux.	N. O.
7	758,59	+14,0		757,58	+16,4		755,92	+17,6		754,67	+14,8		+18,6	+ 9,9	Vaporeux.	E. N. E.
8	751,94	+13,2		751,58	+13,2		751,48	+13,0		751,60	+13,4		+14,7	+ 9,4	Pluie.	E.
9	751,31	+15,8		750,13	+24,0		748,59	+24,4		747,98	+16,7		+24,8	+12,0	Nuageux.	S. E.
10	751,73	+18,6		751,59	+21,8		751,67	+22,6		752,94	+16,2		+22,7	+14,8	Très nuageux.	S. S. O.
11	755,73	+18,4		755,65	+20,4		755,47	+19,5		755,70	+18,2		+21,8	+11,8	Très nuageux.	S. O.
12	756,27	+21,5		755,66	+23,4		754,78	+25,0		754,76	+20,2		+25,7	+12,3	Nuageux.	S. O.
13	753,54	+23,8		752,89	+26,0		751,46	+27,1		751,55	+19,7		+28,7	+14,8	Serein.	S.
14	752,54	+24,2		753,43	+25,5		753,58	+25,4		754,44	+20,1		+25,9	+17,4	Nuageux.	O. S. O.
15	756,06	+22,7		755,86	+24,4		754,60	+25,4		754,39	+22,1		+27,8	+17,4	Nuageux.	S. E.
16	753,33	+23,6		753,10	+26,6		752,49	+27,6		754,26	+18,3		+28,7	+18,3	Nuageux.	O.
17	758,31	+16,7		758,31	+20,4		757,69	+21,6		756,45	+17,8		+22,8	+14,5	Très nuageux.	O.
18	754,31	+17,1		753,86	+18,5		753,79	+18,1		755,40	+15,4		+20,9	+14,1	Nuageux.	O. S. O.
19	757,08	+17,2		757,19	+20,0		756,78	+22,2		756,49	+17,8		+22,5	+13,0	Couvert.	O.
20	756,18	+22,1		755,65	+23,3		754,69	+23,8		754,61	+22,7		+25,7	+13,9	Serein.	S. E.
21	757,87	+15,6		758,92	+17,6		759,61	+20,0		761,26	+16,1		+20,4	+14,2	Couvert.	N. O.
22	762,95	+16,2		762,92	+19,4		762,16	+22,2		762,61	+19,9		+24,3	+11,1	Nuageux.	N. N. O.
23	762,13	+20,8		761,38	+23,6		760,45	+25,5		759,94	+22,0		+26,4	+15,1	Beau, brouillard léger.	N. N. E.
24	758,40	+22,5		757,50	+25,8		756,41	+26,6		754,68	+22,8		+27,7	+17,3	Quelques nuages.	N. E
25	755,17	+25,1		754,88	+26,0		754,56	+27,3		755,69	+21,9		+28,5	+17,0	Serein.	N. E.
26	758,00	+18,6		757,70	+23,1		757,34	+24,7		758,18	+20,1		+25,4	+16,1	Serein.	N. N. E
27	758,68	+18,8		758,57	+22,8		757,64	+25,5		757,65	+18,3		+24,4	+13,5	Beau.	N. E.
28	758,08	+20,0		757,86	+23,0		757,45	+24,8		757,54	+21,0		+23,9	+13,3	Beau.	N. N. E.
29	757,49	+20,7		756,96	+24,4		756,31	+26,1		756,67	+22,8		+27,0	+14,4	Beau.	N.
30	757,70	+23,8		757,39	+25,6		757,01	+26,0		758,28	+21,6		+27,0	+17,1	Couvert.	N.
1	756,47	+15,0		756,05	+17,7		755,38	+18,5		755,67	+14,4		+19,4	+10,5	Moyenne du 1er au 10.	Pluie en centimètres
2	755,31	+20,7		755,16	+22,8		754,53	+23,6		754,78	+19,2		+23,0	+14,7	Moyenne du 11 au 20.	Cour. 5,586
3	758,64	+20,0		758,41	+23,1		757,89	+24,7		758,25	+20,6		+25,7	+14,9	Moyenne du 21 au 30.	Terrasse. . . 5,570
	756,81	+18,6		756,54	+21,2		755,95	+22,2		756,24	+18,1		+23,7	+13,4	Moyennes du mois	+ 18,5

Composition élémentaire de l'Amidon de diverses Plantes, de ses parties le plus agrégées, de celles qui se désagrégent aisément, des produits de sa dissolution, et Poids atomique de l'Amidon et de la Dextrine;

Par M. Payen.

Les faits précédemment exposés démontrent qu'au milieu de ses nombreuses modifications, l'amidon conserve toutes ses propriétés chimiques ; qu'on y peut reconnaître ses caractères physiques spéciaux en tenant compte des résultats de différences plus ou moins prononcées d'agrégation entre ses particules intégrantes.

Qu'une simple action mécanique peut produire plusieurs degrés de cette désagrégation.

Que, mieux encore, l'eau, avec l'aide de la chaleur et de l'action mécanique, permet de pousser plus loin la désagrégation sans atteindre à ses limites.

Qu'enfin, plusieurs agens chimiques, la diastase, l'acide sulfurique, la potasse, la soude, etc., opèrent rapidement la dissolution entière de l'amidon, ne lui laissant plus aucun des caractères dus à son agrégation particulière, sorte d'organisation imperceptible directement, mais pourtant d'une ténacité remarquable ; c'est donc une dernière transformation par suite de laquelle l'extensibilité, la contractilité du *réseau* sont détruites de même que la faculté de se teindre, par la combinaison

de l'iode, en bleu, ou dans les diverses nuances de violet, et jusqu'au rouge, suivant les degrés de sa division.

Mais toutes ses propriétés, incontestablement chimiques, lui restent, 1° sa conversion en sucre, soit par la diastase, qui n'agit ainsi sur aucun autre principe immédiat connu, soit par l'acide sulfurique; 2° son pouvoir moléculaire sur la lumière polarisée; 3° sa composition élémentaire, qui est encore identiquement la même.

Quant à celle-ci, nous l'avions vérifiée relativement à l'amidon pur et à la dextrine obtenue par la diastase; nous avions vu qu'elle ne varie pas dans les portions les plus résistantes de l'amidon contractées par le froid et lavées jusqu'à épuisement.

Ainsi donc, l'amidon intact et ses parties les plus contractiles, ou les plus contractées, ont la même composition chimique que le produit de sa plus complète dissolution; mais en était-il de même des états intermédiaires? Cela paraissait rationnel; cependant, plusieurs caractères remarquables pouvaient porter à penser, soit que deux ou plusieurs substances différentes préexistassent dans l'amidon, soit qu'elles fussent produites par le concours de l'hydratation, des broyages ou de la chaleur; qu'ainsi elles présenteraient, malgré leurs propriétés communes, des différences dans leur composition chimique; il restait encore à vérifier si les amidons et fécules, offrant des formes et des cohésions variées, extraits des graines, des tubercules et des racines de plantes différentes, étaient bien le même principe immédiat, comme l'indiquaient d'ailleurs leurs propriétés et de nombreuses réactions chimiques; enfin, si les produits de la dissolution de ce principe, à l'aide de l'acide sul-

furique ou des alcalis, était réellement composé de même que la dextrine produite par la diastase.

Toutes ces questions ne pouvaient être définitivement résolues que par des analyses comparées, faites sur des matières pures ou le moins altérées possible.

J'ai extrait avec soin, à l'aide de broyages et lavages réitérés, à froid et à 100°, 1° les parties le moins agrégées dans la fécule ; 2° les portions qui, douées de plus de cohésion naturelle, en acquièrent davantage en se resserrant par l'évaporation.

Les premières, desséchées en plaques minces à + 75° centésimaux ont donné, dans deux analyses, les résultats ci-après indiqués :

A. Matière employée, $0^{gr},227$.

Acide carbonique.....	$0^{gr},338$
Eau...............	$0^{gr},141$

D'où l'on tire :

C..............	41,1
H..............	6,8
O..............	53,1
	100,0

B. Matière, $0^{gr},227$ (1).

Acide carbonique.......	0,328
Eau..................	0,134

D'où

(1) Le tube s'est crevé à la fin de l'analyse, avant sans doute que les dernières portions du carbone fussent brûlées.

C	39,0
H	6,5
O	54,5
	100,0

Les deuxièmes, en grumeaux desséchés à la même température, ont produit :

Substance employée, $0^{gr},347$.

Acide carbonique	$0^{gr},506$
Eau	$0^{gr},205$

D'où l'on déduit :

C	40,3
H	6,5
O	53,2
	100,0

Ces analyses donnaient donc l'oxigène et l'hydrogène dans les proportions qui constituent l'eau ; elles ne vérifiaient ni l'excès d'oxigène annoncé dernièrement dans l'une, ni l'excès d'hydrogène qui, dans l'autre, eut contrebalancé le premier ; mais les matières employées n'ayant pas été préalablement divisées au point de faciliter leur dessiccation maxime, je crus devoir recommencer une série d'analyses pour lesquelles toutes les substances fussent réduites en poudre fine, et d'ailleurs amenées chacune à plusieurs états de dessiccation, afin d'observer jusqu'où pouvait aller cette dernière influence.

Voici [illegible]ultats obtenus en opérant ainsi :

2° Analyses de la portion la plus fortement agrégée, extraite par les procédés décrits pour la préparation des deux amidins.

A. Desséchée entre + 75 et 80° cent. à l'air :

Matière, 0gr,3.

Acide carbonique	0gr,467
Eau	0gr,166

D'où

C	40,073
H	6,142
O	50,585
	100,000

B. La même, desséchée entre + 140 et 145° dans le vide sec :

La perte ayant été égale à 0,05, on en déduit la composition suivante :

C	45,3
H	5,9
O	48,8
	100,0

C. Une nouvelle quantité obtenue par les mêmes moyens fut desséchée six fois dans le vide sec à la température de 100 degrés.

Voici les résultats de son analyse :

Matière employée, 0gr,25.

Acide carbonique	0gr,402
Eau	0gr,138

D'où

C...............	44,493
H...............	6,127
O...............	49,380
	100,000

2° Analyses de la partie le plus aisément désagrégeable extraite les moyens indiqués pour la préparation de l'amidine.

A. Desséchée de 100 à 105° dans le vide sec :

Matière employée, 0gr,2.

Acide carbonique.....	0gr,320
Eau.................	0gr,113

D'où

C...............	44,270
H...............	6,27
O...............	49,46
	100,00

B. Amidine de *maranta arundinacea* séchée à 1 dans le vide :

Matière, 0gr,3.

Eau.................	0gr,170
Acide carbonique.....	0gr,482

D'où

C...............	44,3
H...............	6,2
O...............	49,5
	100,0

3° Analyse de l'amidon intact épuré par l'alcool et l'eau.

A. Fécule de pommes de terre séchée à l'air par une température de + 75°. Alors, desséchée six fois dans le vide sec, à la température de 140 à 145°, elle perdit 0,0466 ; analysée en cet état, elle a donné :

Substance employée, 0gr,350.

Acide carbonique.....	0gr,578
Eau.................	0gr,201

D'où

C.............	45,69
H.............	6,37
O.............	47,94
	100,00

B. La même fécule, desséchée directement dans le vide sec à la température de 100° :

Matière employée, 0gr,3.

Acide carbonique.....	0gr,475
Eau.................	0gr,165

D'ou l'on tire :

C.............	43,81
H.............	6,10
O.............	50,09
	100,00

C. Fécule de panais séchée à 80° dans l'air :

Matière employée, 0gr,350.

Acide carbonique.....	0gr,551
Eau.................	0gr,205

D'où

C.............	43,56
H.............	6,50
O.............	49,94
	100,00

D. La même, desséchée trois fois à la température de 140 à 145° dans le vide sec, a perdu 0,032 de son poids; ce qui porte sa composition à :

C.............	45,23
H.............	6,30
O.............	48,47
	100,00

E. Une partie de la même fécule (desséchée préalablement à + 80°) fut soumise à la dessiccation dans le vide à 100°, elle perdit 0,02; en supposant donc que cette proportion d'eau eût été enlevée avant l'analyse *C*, celle-ci aurait dû donner la composition suivante :

C.............	44,45
H.............	6,39
O.............	49,16
	100,00

F. Fécule de fèves, remarquable par ses gibbosités et sa configuration sinueuse, quelquefois même vermiforme; desséchée de 75 à 80° dans l'air, son analyse a présenté les résultats suivans :

Matière employée, $0^{gr},250$.

Acide carbonique.....	$0^{gr},390$
....	$0^{gr},138$

équivalant à

C	43,165
H	6,125
O	51,31
	100,000

G. La même fécule, desséchée à 100° dans le vide sec, a perdu 0,029; en tenant compte de cette proportion d'eau, l'analyse eût donné :

C	44,4
H	6,0
O	49,6
	100,0

H. *Fécule de maranta arundinacea*. Cette fécule exotique, vendue dans le commerce sous le nom d'*arrow-root*, est estimée en raison de l'absence de toute substance volatile capable de lui donner, comme à d'autres fécules, une odeur désagréable (semblable, sous ce rapport, à la fécule des pommes de terre bien épurée par l'alcool), offre d'ailleurs une conformation particulière : un assez grand nombre de ses grains, observés au microscope, semblent tronqués par un plan passant par leur centre ou parallèle à ce plan.

Elle fut desséchée à 80° dans l'air; analysée en cet état, on en obtint les résultats suivans :

Matière employée, $0^{gr},4$.

Acide carbonique.....	$0^{gr},629$
Eau.................	$0^{gr},229$

D'où

C.............	43,51
H.............	6,35
O.............	50,14
	100,00

Séchée à 100° dans le vide sec, elle perdit 0,0185; en calculant sa composition, déduction faite de cette proportion d'eau, on trouve :

C.............	44,33
H.............	6,25
O.............	49,42
	100,00

I. Enfin, desséchée deux fois à + 140°, elle perdit encore 0,008; d'où l'on tire :

C...............	44,6
H...............	6,1
O...............	49,3
	100,0

4° Analyses comparées de l'amidon dissous par divers agens (dextrine).

Une dernière série de recherches était utile pour reconnaître si le produit de la dissolution intégrale de l'amidon par des agens chimiques très différens, avait une composition identique avec l'amidon intact et ses parties plus ou moins agrégées.

A. J'examinai d'abord une substance obtenue en grand à l'aide d[illegible]llage particulier, qui rend la fécule pres-

que entièrement soluble et lui donne une teinte fauve jaunâtre, plus ou moins foncée ; elle est connue sous le nom de *leïocomme*.

En l'observant au microscope, on voit que les grains de cette fécule n'ont pas été sensiblement déformés, ni déchirés, mais le hile de chacun d'eux est très notablement agrandi ; à l'aide de lavages à chaud et à froid par l'alcool à 36°, puis à 30°, on lui enlève la plus grande partie de la matière colorante ; son épuration s'achève par solution dans l'eau à 90°, filtration et rapprochement, précipitation par l'alcool et dessiccation ; si on la dissout alors dans l'eau chaude, et qu'on évapore à siccité, on l'obtient diaphane et cassante ; réduite en poudre fine et séchée dans l'air à 80° de température, son analyse a offert les résultats qui suivent :

Matière employée, $0^{gr},2$.

Acide carbonique.....	$0^{gr},312$
Eau................	$0^{gr},112$

Ce qui correspond à :

C...............	43,16
H...............	6,21
O...............	51,63
	100,00

B. Une portion de la même substance, desséchée à 100° dans le vide, a perdu 0,025 ; ce qui donnerait pour sa composition dans cet état de siccité :

C..............	44,2
H..............	6,0
O..............	49,8
	100,0

B'. Un produit commercial analogue, dit gomme dextrine, conserve aussi les formes des grains de fécule ; il est plus soluble et moins coloré que le précédent ; purifié, il a donné à l'analyse, sur trois décigrammes de matière :

Acide carbonique........	0,48
Eau..................	0,169

ou

C..............	44,27
H..............	6,27
O..............	49,46
	100,00

On l'avait desséché à + 100° dans le vide.

C. On peut rendre l'*amidon soluble à froid* par un procédé analogue à celui que M. Biot emploie pour obtenir la dextrine : en le triturant avec son poids d'acide sulfurique concentré, délayant et broyant le magma avec moitié de son volume d'eau, laissant en contact pendant une heure, précipitant par l'alcool et délayant à l'eau (dix fois alternativement), faisant dissoudre, filtrer, puis rapprocher à siccité ; on broie alors, on dessèche dans le vide sec, à la température de 100° ; analysé en cet état, cet amidon soluble a donné :

Matière employée, $0^{gr},3$.

carbonique.....	$0^{gr},476$
....	$0^{gr},165$

D'où l'on tire :

C...............	43,57
H...............	6,11
O...............	50,32
	100,00

D. On obtient encore la dissolubilité de l'amidon en le traitant par 0,5 de son poids de soude ou de potasse pures dissoutes dans vingt fois leur poids d'eau, tenant pendant dix à douze heures le mélange à la température de 50 à 60°, et l'agitant de temps à autre ; séparant ensuite les corps étrangers comme ci-dessus par l'alcool et l'eau alternativement, puis à l'aide d'une filtration et de l'évaporation à siccité ; ainsi préparée, la substance, desséchée à 80°, donne les nombres suivans :

Substance employée, $0^{gr},295$.

Acide carbonique....	$0^{gr},4585$
Eau...............	$0^{gr},164$

D'où l'on tire :

C...............	43,00
H...............	6,17
O...............	50,83
	100,00

La même substance, desséchée à 100° dans le vide sec, perdit 0,00959 ; ce qui ramène sa composition à

C...............	44,8
H...............	6,0
O...............	49,2

Ainsi donc toutes les substances analysées sont représentées, après leur dessiccation complète à la température de 100° dans le vide, par la formule $C^{12} H^{10} O^{5}$ ou $C^{24} H^{20} O^{10}$. La dessiccation entre + 140 et 145°, lorsqu'elle ne les altère pas d'une manière notable, modifie si peu leur composition élémentaire, qu'elle ne saurait faire adopter pour elles une autre formule.

Il restait encore à comparer le poids atomique de la dextrine avec celui qu'on admet pour l'amidon, afin de résoudre complétement la question si long-temps débattue et de contrôler tous les résultats précédens. Ces nouvelles recherches offraient des difficultés d'un autre genre que je suis enfin parvenu à surmonter.

Poids atomique de la dextrine déduit de ses combinaisons avec le protoxide de plomb et avec la baryte.

La dextrine, obtenue bien pure, offre le dernier degré de désagrégation de la fécule amylacée; aussi ne peut-on précipiter les solutions aqueuses de dextrine par aucun des nombreux agens, jusqu'ici essayés, qui contractent l'amidon gonflé ou dissous dans l'eau et décèlent en lui des propriétés dépendantes de l'organisme ou du groupement particulier de ses molécules intégrantes.

Supposant que si la dextrine n'avait encore pu être précipitée par l'un des oxides métalliques qui se combinent avec le plus grand nombre des substances organiques, cela pouvait tenir, soit à ce que la combinaison était soluble, soit à ce qu'elle n'avait pas été possible en présen[illegible] même faible, j'essayai d'abord de

faire intervenir des agens dissolvans peu énergiques, chargés à saturation, puis une base, inerte sur la substance organique, mais capable de rompre l'équilibre en sollicitant l'acide faible uni à l'oxide métallique, puis enfin les deux moyens réunis.

Voici les résultats des recherches entreprises d'après ces vues :

La dextrine, dissoute jusqu'à saturation dans l'alcool à 0,56°, la température étant + 24°, se déposait hydratée, sirupeuse, et en proportions d'autant plus fortes, que la température s'abaissait davantage; on la dissolvait en chauffant de nouveau à + 24° et en agitant.

Ces solutions, en proportions diverses, étaient abondamment précipitées par l'alcool anhydre ou à 0,95. Aucune d'elles ne fut troublée par les solutions aqueuses d'acétate neutre ou tribasique de plomb, ni même par une solution saturée d'acétate neutre dans l'alcool à 0,56 degrés.

Les mêmes faits furent observés en mêlant ensemble des solutions saturées de dextrine et d'acétate de plomb dans l'alcool à 0,4.

Ce premier ordre de moyens ne procurant pas encore la précipitation de la dextrine combinée, on tenta le deuxième procédé.

A cet effet, un excès d'ammoniaque fut ajouté dans une solution aqueuse étendue d'acétate neutre de plomb; le liquide fut filtré; il commença au bout de quelques heures à déposer des cristaux blancs, très fins, aiguillés, brillans, qui s'opposaient bout à bout sur une même ligne, et peu à peu se groupèrent, irradiés d'un

centre commun en houpes mamelonnées, graduellement plus nombreuses.

Lorsqu'on verse dans une dissolution froide concentrée d'acétate de plomb un excès d'ammoniaque, un abondant précipité a lieu immédiatement ; l'élévation de température et l'addition d'un volume d'eau font tout redissoudre, et une cristallisation très lente, en houpes irradiées, succède au refroidissement.

L'ammoniaque versé dans une solution saturée, à + 20°, d'acétate neutre de plomb dans l'alcool à 0,4, donne un précipité si abondant, que le mélange se prend en masse.

Si l'on examine au microscope ce magma, en apparence opaque et amorphe, on reconnaît qu'il se compose des mêmes cristaux aiguillés ci-dessus décrits, mais beaucoup plus fins.

Au reste, lorsqu'on les redissout par une température de + 80° à l'abri de l'air, ils reproduisent les mêmes cristallisations en mamelons aiguillés.

Avant comme après la cristallisation, les solutions aqueuses d'acétate de plomb, de même que les cristaux redissous à part et contenant encore un excès d'ammoniaque, donnèrent, avec les solutions de dextrine, un précipité blanc opaque, très volumineux, soluble par une addition d'acide acétique (1). Les mêmes agens ne

---

(1) La présence de l'excès d'ammoniaque est la cause déterminante de la réaction, sans doute parce que cette base s'unit à l'acide acétique au moment où l'oxide de plomb se porte sur la dextrine ; en effet, les c[illegible] aiguillés, bien lavés et séchés dans le vide, ne retiennent [illegible]que, et leur dissolution ne précipite plus la

précipitent pas le sucre de cannes dissous soit dans l'eau, soit dans l'alcool plus ou moins étendu, ni la solution aqueuse de sucre d'amidon ; mais ils précipitent la solution alcoolique de ce dernier sucre ; le précipité est soluble dans l'eau.

Voici les résultats obtenus en employant pour précipiter la dextrine l'*acétate ammoniacal* (1) qui peut-être s'appliquerait à la détermination du poids atomique de quelques unes des autres matières organiques difficiles à combiner.

5 Décigrammes de *dextrinate de plomb* obtenu en versant la dextrine dans un excès du réactif, bien lavé, égoutté, séché à 50° dans le vide sec, puis brûlés, ont laissé un résidu de protoxide de plomb pesant 2,89, quantité qui était par conséquent unie avec 2,11 de dextrine.

D'où l'on tire 2,19 : 2,11 :: 1394,5 : 1018,1.

Or, la composition élémentaire de la dextrine telle que je l'ai indiquée donnerait :

C^{12}	458,6
H^{10}	62,4
O^{5}	500,0
	1021,0

dextrine. La précipitation a lieu si on ajoute alors de l'ammoniaque au mélange.

(1) Je désigne ainsi par abréviation la solution d'acétate de plomb tri-basique contenant de l'acétate d'ammoniaque, plus un excès d'ammoniaque.

Donc le poids de dextrine équivalant à l'atome de protoxide de plomb peut être égal à 1021.

Afin de vérifier s'il n'existait pas un autre composé, je changeai ainsi les circonstances de la réaction : l'acétate ammoniacal, en solution aqueuse froide, fut versé peu à peu et en agitant beaucoup dans une solution chaude de dextrine. On voyait à chaque addition un précipité se former et disparaître par le mouvement.

On continua ainsi jusqu'à ce qu'il se produisît un précipité permanent égal à peu près en volume à la moitié de ce que pouvait donner une partie de la même solution par un excès du réactif.

Le précipité ainsi produit fut recueilli et lavé à l'abri de l'acide carbonique.

La solution surnageante, limpide, contenait une combinaison particulière d'oxide et de dextrine; car elle était précipitée par l'alcool à un degré tel, qu'il eût dissous une bien plus forte proportion de dextrine ; j'indiquerai plus loin l'analyse de cette combinaison.

Les eaux de lavage contenaient des proportions décroissantes de la combinaison précédente et de celle formant le précipité. Je m'en suis assuré par plusieurs incinérations.

Le précipité lui-même contenait encore une quantité sensible de ce mélange ; il fallut lui faire éprouver deux fois l'épuration suivante pour lui donner une composition constante que de nouveaux lavages n'altéraient plus : le précipité fut dissous à chaud, la solution évaporée dans une cornue jusqu'à ce que la température de l'ébullition f 5° ; refroidie alors, un excès d'am-

moniaque a produit le précipité qui fut recueilli, lavé, égoutté, séché.

Afin d'éviter autant que possible l'action de l'acide carbonique de l'air, on opéra tous les lavages et filtrations avec de l'eau privée de gaz et dans un cabinet clos, renfermant de l'hydrate de chaux sur des surfaces étendues; on y restait d'ailleurs moins d'une minute à chaque manipulation, et les vases étaient chaque fois placés sous des cloches fermées par une solution de soude caustique.

La combinaison, ainsi épurée, fut desséchée à + 100°, jusqu'à cessation de perte; mise alors en poudre impalpable, elle laissa dégager une nouvelle quantité d'eau à la même température; alors, complétement brûlée, elle donna les résultats suivans :

3 décigrammes se sont réduits à :

1re expér.	2e	3e	Moyenne.
1,18	1,2	1,225	1,202

D'où l'on tire 120,2 : 179,8 :: 1294,5 : 2086 (1).

En admettant que ce fût la combinaison d'atome à atome, le poids atomique de la dextrine devait être représenté par C^{24} H^{20} O^{10}, résultats que notre premier essai rendait admissible, puisqu'il avait eu lieu sur une

(1) La combinaison de dextrine qui surnageait le précipité, séparée par l'alcool et calcinée à l'air, laissa incinérer la matière organique en revivifiant à très peu près la totalité du plomb en sphéroïdes; celui-ci complétement brûlé par trois additions d'acide azotique représenterait 1 atome pour 6 de dextrine.

Voici le détail de l'analyse de cette combinaison :

3 décigrammes incinérés complétement ont laissé un résidu dont

combinaison riche en oxide métallique, qui par conséquent devait être bibasique.

Un autre réactif, la solution de baryte dans de l'esprit de bois, que nous ont fait connaître MM. Dumas et Péligot, ayant été employé avec succès par celui-ci pour vérifier le poids atomique des sucres de canne et de raisin, j'ai dû étudier quelques unes de ses propriétés relatives à l'objet de ces recherches.

L'esprit de bois marquant 97° à l'aréomètre Gay-Lussac étendu de son volume d'eau, peut être mêlé en toutes proportions avec la solution saturée, pour la température de + 24°, de dextrine dans l'alcool à 0,56°, sans qu'il y ait précipitation. Mais ce mélange est précipité en flocons volumineux par l'*acétate de plomb ammoniacal*; il en est de même de la solution de dextrine dans l'esprit de bois à 0,5. Un excès de cette solution fait redissoudre le précipité, surtout à chaud; par le refroidissement, il se dépose une partie de la dextrine en flocons hydratés.

Si l'on fait dissoudre la baryte presque à saturation dans l'esprit de bois, puis qu'on l'étende de son volume d'eau et qu'on agite, on verra bientôt des paillettes cristallines se manifester dans le liquide et se précipiter de

---

le poids fut égal à 305 milligrammes; d'où l'on tire, 30,5 : 269,5 :: 1394,5 : 12300, ou la composition théorique suivante :

6 at. dextrine	12252,0
1 at. protoxide de plomb. . .	1394,5
1 atome du composé =	13646,5

à moi[illegible] [illegible]onsidère ce composé comme une dissolution de la com[illegible] [illegible]r la dextrine.

plus en plus volumineuses, offrant l'aspect de l'hydrate de baryte.

La dissolution de baryte surnageante, étendue de son volume d'eau, précipite abondamment en flocons la dissolution alcoolique de dextrine; le précipité est soluble dans un excès d'eau à froid et plus à chaud; la solution de dextrine dans l'esprit de bois est également précipitée par le même réactif; le liquide devient diaphane par l'élévation de la température.

J'essayai donc de trouver encore le poids atomique de la dextrine dissoute dans l'alcool à 0,56°, ou dans l'esprit de bois à 0,5°, en la combinant avec la baryte dissoute dans l'esprit de bois étendu de son volume d'eau, lavant avec le même dissolvant à l'abri du contact de l'air, ou du moins de l'acide carbonique, desséchant dans le vide, etc.

Lorsqu'on a lavé le précipité barytique, il convient d'envelopper le filtre de plusieurs doubles de papier non collé, et de laisser pendant six à huit heures la plus grande partie du liquide interposé se séparer par imbibition.

On devra alors enlever le précipité et le mettre promptement à nu dans le vase à dessécher, pour éviter qu'il ne s'infiltre lui-même dans le papier. En effet, la proportion d'eau augmentant par la plus grande volatilité de l'esprit de bois, la liquéfaction de ce précipité a lieu bien avant sa dessiccation.

Ce précipité est d'ailleurs très difficile à dessécher dans le vide ou dans un courant d'air privé d'acide carbonique; il faut de temps à autre déchirer une pellicule

très peu perméable qui se forme à sa superficie ou l'étendre en couches fort minces.

" Je suis parvenu à l'obtenir sec et pulvérulent en favorisant le départ de l'eau par deux additions d'esprit de bois, et l'élévation de la température jusqu'à + 180°, très graduellement acquise, puis soutenue pendant vingt-quatre heures, broyages et deux dessiccations durant un temps égal à la même température.

Le composé de baryte et de dextrine, préparé sec à l'aide de toutes les précautions minutieuses précédemment indiquées (1), au point où son incinération, entre plusieurs temps d'une température soutenue, donnait des produits sensiblement égaux, a présenté les nombres ci-après :

3 décigrammes ont laissé en résidu :

1re expér.	2e	3e	Moyenne.
0,96	0,95	0,95,5	0,95,5

Ou 95,5 de baryte pour 204,5 de dextrine.

---

(1) Il retient l'eau avec une telle ténacité, que devenu solide et pulvérulent sous l'influence d'un courant d'air sec sans acide carbonique, à une température de 100° soutenue durant six heures, sa perte par l'incinération, après un boursoufflement considérable, a été de 231 milligrammes sur 300 ; il ne restait que 69 de baryte. Or 69 : 231 :: 956,9 : 3203. Déduisant de ce nombre l'équivalent de la dextrine y engagée, ou 2042, il reste 1161, ou sensiblement 10 at. d'eau. Séché de même à + 140°, il conserve 7 équivalens d'eau et se boursouffle encore avant de brûler ; ce n'est qu'après une dessiccation de + 180 à 190° durant 12 heures, qu'il a cessé de se boursouffler et que les proportions de ses parties constituantes n'ont plus varié ; il avait d'ailleurs conservé la solubilité dans l'eau et ses autres caractères.

D'où l'on tire 95,5 : 204,5 : : 956,9 : 2049. Et enfin, cette conclusion définitive que le poids atomique de la dextrine, représenté par la formule C^{24} H^{20} O^{10}, est égal théoriquement à 2042.

Afin de contrôler définitivement tous les résultats qui précèdent, je me décidai à déterminer par l'oxide de cuivre la composition du composé de dextrine et d'oxide de plomb, et d'en comparer les nombres avec ceux que donnerait la combinaison définie du même ordre avec l'amidon.

L'analyse élémentaire du dextrinate bibasique de plomb, a donné les résultats suivans :

Matière employée, 842 milligrammes.

Acide carbonique......	572
Eau..................	200

D'où l'on tire :

Carbone.........	1,58	3,57	8,42
Hydrogène.......	0,22		
Oxigène.........	1,77		
Protoxide de plomb		4,85	

et la relation entre l'oxide et la dextrine : 485 : 3,57 : : 2789 : 2052, ou la formule $2Pb\ O\ C^{24}\ H^{20}\ O^{10}$, que l'on déduit, soit de la somme des élémens de la substance organique, soit encore de leurs poids proportionnels entre eux.

Le dextrinate neutre donnait lieu aux mêmes conclusions, et sa formule paraissait être $Pb\ O\ C^{24}\ H^{20}\ O^{10}$; la dextrine ainsi combinée offrait donc un cas d'isomérie avec le sucre de cannes.

Toutefois, comme ce dernier contient à l'état libre un atome d'eau qu'on peut lui enlever en le combinant. M. Dumas pensa qu'il en devait probablement être de même de la dextrine, et après avoir vérifié ce doute par des analyses sur les deux dextrinates desséchés à + 180° dans le vide, il voulut bien m'engager à m'en assurer de mon côté; en conséquence, je soumis le dextrinate bibasique en poudre impalpable, et qui m'avait fourni la dose précédemment analysée, à une nouvelle dessiccation dans le vide sec, deux fois à une température de 175 à 180 degrés.

Ce composé, de blanc qu'il était, prit par cette élévation de température une teinte jaune-fauve prononcée; mais il était resté soluble dans l'acide acétique faible, sans résidu, sans dégagement de gaz et sans coloration; il n'avait donc pas subi d'altération sensible.

3535 milligrammes furent réduits dans cette opération à 3447, d'où l'on voit que les 842 milligrammes analysés se seraient réduits à 820 équivalant à

C............	158,0	335,0	820,0
H............	19,7		
O............	157,3		
Pb O.........		485,0	

Ces nombres correspondent à la formule $C^{24} H^{18} O^{9}$ $2Pb\ O$, dans laquelle le carbone est à l'hydrogène : : 917,28 : : 112,32 ou encore : : 158 : 19,45, et le dextrinate est à la matière organique : : 4718 : 1929, ou encore : 820 : 335,2. En comparant tous les nombres de la formule avec ceux de l'analyse, on trouve :

		Calcul.	Expérience.
C^{24}........	918,24	19,45	19,2
H^{18}........	112,5	2,38	2,4
O^{9}........	900,0	19,17	19,3
2 PbO.....	2789,0	59,0	59,1
	4719,74	100,00	100,0

Le dextrinate neutre de plomb, par sa dessiccation, a + 175° centésimaux, perdit relativement à la substance organique une égale proportion d'eau. Ainsi donc la dextrine aussi sèche qu'on puisse l'obtenir, est représentée par $C^{24} H^{20} O^{10}$; mais elle contient alors 1 atome d'eau en combinaison; on peut le lui enlever après qu'on l'a combinée avec l'oxide de plomb, et alors son poids atomique devient $C^{24} H^{18} O^{9} = 1930$.

Il restait encore à rechercher si le poids atomique de l'amidon pur était le même que celui de la dextrine, ce qui pouvait donner la dernière preuve de l'identité chimique entre ces deux corps, ou démontrer qu'avec une même composition élémentaire dans leur état isolé, ils différaient dans leurs combinaisons.

Je préparai donc un amilate bibasique de plomb, en traitant 2 grammes d'amidon pur par 250 grammes d'eau, portant le mélange à l'ébullition qui fut soutenue 20 minutes sans évaporation; tout le liquide mis sur deux filtres donna une solution limpide qui fut versée dans un excès de la solution d'*acétate de plomb ammoniacal*; le précipité, recueilli sur un filtre lavé, séché, égoutté dans le vide sec jusqu'à la température de 180° centésimaux, prit alors une nuance fauve sem-

blable à celle du dextrinate soumis à la même température.

L'analyse élémentaire de cet amilate a donné les résultats suivans :

Matière employée, 8,245 décigrammes.

Eau	1,97
Acide carbonique......	0,37

D'où :

112,5 : 12,5	:: 1,97 :	*H*	2,188
1,97 = 0,2188	—	*O*	17,512
27,65 : 76,5	:: 6,37 :	*C*	17,624
		Pb O....	45,126
			824,50

Dans ces nombres, la proportion de l'oxide est trop faible pour correspondre exactement au composé bibasique, mais la formation d'une petite quantité d'amilate neutre suffit pour expliquer ce résultat, et il est plus difficile encore de l'éviter relativement à l'amidon, en raison de sa contractilité, que pour la dextrine ; d'ailleurs cela ne change rien aux relations entre les élémens de la substance organique; on voit qu'ils correspondent à la formule $C^{24} H^{18} O^{9}$.

En effet, si l'on compare dans les nombres de l'analyse la relation entre le carbone et l'hydrogène, avec celle que donne la théorie, on aura 17,624 : 2,188 : : 917,28 : 113,8 au lieu de 112,5.

Je crus cependant devoir essayer de me rapprocher plus expérimentalement des formules rationnelles, et à cet effet, [illegible]arai une deuxième dose d'amilate, en

prenant plus de précautions pour éviter la formation de l'amilate neutre ; afin aussi de mieux dessécher la matière, je la réduisis en poudre impalpable au moment de la dernière exposition dans le vide sec à 180°. Voici les résultats de l'analyse :

Matière employée, 8,55.

Acide carbonique	6,40
Eau	1,95

D'où :

276,5 : 76,5 :: 64 :	*C*...	177,10		
112,5 : 12,5 :: 295 :	*H*...	21,66	372,10	
	O...	173,34		854,19
	Pb O		482,09	

On voit que la base diffère encore ici de la proportion théorique ; quant à la formule de la substance organique, elle cadre aussi exactement que possible avec ces nombres. En effet, si l'on établit le rapport du carbone à l'hydrogène, on trouve 177,1 : 21,66 :: 917,28 : 112,20 au lieu de 112,32 ; cela devait bien indiquer que le composé soumis à l'analyse contenait une petite proportion d'amilate neutre.

M. Berzélius était arrivé à la même conclusion, en employant le sous-nitrate de plomb pour précipiter une solution d'amidon bouillante mêlée d'ammoniaque ; seulement n'ayant poussé la dessiccation qu'à 100°, l'amilate était resté blanc et avait conservé un atome d'eau (1) ;

(1) En sorte que la formule adoptée en dernier lieu par lui et M. Liebig est 1 ou 2 PbO, $C^{24}H^{20}O^{10}$ exactement équivalente à 1 ou 2 PbO, $C^{24}H^{18}O^{9} + H^{2}O$.

enfin, ce célèbre chimiste avait autrefois annoncé (1) qu'il n'était pas possible, par cette méthode, de saisir exactement le moment où il ne se forme pas d'amilate neutre de plomb ni de sous-nitrate insoluble.

J'espérai toutefois y parvenir à l'aide du nouveau réactif qui me permettait l'emploi d'un excès d'ammoniaque dans les deux liquides; cette opération eut un entier succès.

Préparation de l'amilate bibasique.

On chauffe à 100°, en agitant, 10 grammes de fécule pure dans 1200 grammes d'eau, le liquide filtré est porté à l'ébullition, et l'on y ajoute 20 centimètres cubes d'ammoniaque préalablement étendue dans 40 centimètres cubes d'eau; on verse alors, en agitant, le tout dans l'acétate de plomb ammoniacal en excès, dissous et limpide.

On prépare cette solution en ajoutant 5 grammes d'ammoniaque à la solution bouillie de 30 grammes d'acétate de plomb neutre dans 200 grammes d'eau, ce qui donne lieu dans le liquide à la réaction suivante :

3 at. acétate neutre cristallisé	7125,0	=	1 at. acétate tribasique	4939,0
3 at. ammoniaque absolue . .	643,5		2 at. acétate ammon. .	1715,0
			1 at. ammoniaque. . .	214,5
			8 at. eau	900,0
	7768,5			7768,5

L'acétate d'ammoniaque rend stable l'acétate tribasique, malgré l'excès d'ammoniaque; et la présence de

(1) Anci   t. xcv.

cette base dans les deux solutions, empêche qu'il ne se forme de l'acétate neutre que l'amidon ne décomposerait pas. Le précipité d'amilate de plomb se dépose ; au bout d'une heure on décante et on remplace par une égale quantité d'eau bouillante. On répète quatre fois ce lavage par décantation, et toujours en vase clos. On recueille le dépôt sur un filtre lavé à l'eau bouillante ; on remplit quatre fois successivement le filtre d'eau bouillante aussitôt que la plus grande partie du liquide est égouttée, mais sans attendre que l'amilate prenne un retrait qui le ferait fendiller ; on doit laisser les filtrations s'opérer sous une cloche où l'air soit privé d'acide carbonique.

Après la dernière addition d'eau, on laisse égoutter pendant deux à trois heures, on enveloppe le filtre dans six doubles de papier non collé ; on commence la dessiccation dans le vide au dessus de la potasse, et on l'achève avec les précautions ordinaires, mais surtout après avoir réduit la matière en poudre impalpable, sa température étant portée à 180°. L'amilate de plomb donne alors constamment, soit par la combustion, soit par l'analyse élémentaire, la composition représentée par $C^{24} H^{18} O^{9}$.

Voici les détails de l'analyse de l'amilate bibasique de plomb :

Essai par combustion à l'air.

Matière à brûler, $0^{gr},107$.

Oxide, plus plomb métallique....	$50^{mill.}$
Plomb privé d'oxide............	46,1

Ce qui donne 62,5 d'oxide de plomb pour 107, ou 58,88 pour cent.

Analyse élémentaire.

Matière, 0,909.

Eau..............	0,194
Acide carbonique...	0,646,5

D'où :

H.........	21,55	372,8	909,0
O.........	172,45		
C.........	178,8		
Pb O......		536,2	

Ces nombres, comparés à ceux de la formule, donnent :

		Calcul.	Expérience.
C^{24}.........	918,24	19,45	19,66
H^{18}.........	112,5	2,38	2,37
O^{9}.........	900,0	19,17	19,07
$2\,Pb\,O$......	2789,0	59,0	58,90
	4719,74	100,00	100,00

On prépare de la même manière le dextrinate bibasique de plomb, sauf une moindre proportion d'eau pour dissoudre la dextrine ; le produit est plus constant et plus aisément obtenu que par les autres moyens.

La formule de l'amidon et de la dextrine libre, est donc $C^{24}\,H^{20}\,O^{10}$, tandis qu'après la substitution d'une base à l'atome d'eau, elle devient $C^{24}\,H^{18}\,O^{9}$, et le poids atomique est égal à 1930.

Ainsi donc la dextrine, par sa composition élémentaire et son poids atomique, comme aussi par son action moléculaire [illegible] lumière polarisée, est identique avec l'amidon.

La dextrine et l'amidon ne sont point isomériques entre eux; ils semblent, à la vérité, réunir les conditions d'un tel état; car ils offrent à la fois mêmes relations entre leurs atomes constituans, et phénomènes très divers sous l'influence d'agens nombreux; mais ces phénomènes ne démontrent pas des propriétés inhérentes à une combinaison moléculaire; ils dépendent plutôt de la forme et de l'agrégation des particules.

On peut, en effet, les faire tous varier par un grand nombre de modifications qui ne changent absolument rien à la composition ni au poids atomique de la matière.

Ainsi, l'amidon, toujours identique chimiquement, mais sécrété par différens végétaux ou sous des influences variables de sol et de saison, ou encore à différens âges, présente des volumes, des degrés de cohésion très divers; soumis à de simples actions mécaniques, il produit avec l'eau, l'alcool, la potasse, la soude, la baryte, l'iode, le tannin, l'acétate de plomb, les sels neutres, etc., une foule de réactions différentes.

Divisé plus encore par les acides puissans, les alcalis caustiques, la température ou la diastase, agens qui diffèrent extrêmement par leur composition et leurs réactions chimiques, l'amidon produit alors graduellement des phénomènes nouveaux avec les mêmes réactifs; puis tout-à-coup sa dissolution complète semble avoir anéanti toutes ses facultés caractéristiques : on n'en obtient plus ni colorations, ni précipités par aucun des agens employés jusque là avec succès pour les produire.

Il semble qu'il n'y ait plus, pour son nouvel état, de combinaison possible.

Cependant la composition intime n'a point varié, et je

viens de démontrer qu'à l'aide de nouveaux artifices, on obtient, avec les bases, des combinaisons définies semblables, d'où l'on déduit un même poids atomique.

Tel que le donne la végétation, ce principe immédiat possède donc des formes organiques spéciales qui résistent long-temps, même dans leur dissolution aqueuse; leur contractilité et leur extensibilité apparaissent au contact d'une foule de réactifs.

C'est peut-être un exemple remarquable d'application des moyens nombreux qu'offrent la chimie et la physique pour étudier un corps, déjà sur la limite de l'organisation appréciable par d'autres procédés, pour le suivre dans toutes les phases d'une désorganisation graduellement opérée jusqu'à sa complète dissolution, et pour en saisir même certains termes qui offrent d'utiles applications aux arts.

Je crois pouvoir encore conclure de ce genre de recherches, que j'espère étendre à d'autres substances organiques, que, bien que l'on arrive, par des voies très faciles, à transformer l'amidon en dextrine et dans tous les degrés intermédiaires de solubilité, jamais l'on ne remontera de la dextrine ou de ses congénères à l'amidon, pas plus qu'on ne parviendrait à former artificiellement un seul grain de globuline, une utricule, un tissu organisé, un organe quelconque de la reproduction végétale.

L'étude des corps organiques, doués encore de propriétés transmises par l'organisation, me paraît avoir son utilité et mériter quelque indulgence en raison de ses difficultés spéciales. Lorsque ces caractères de l'organisation s'évanouissent entre nos mains, les mêmes corps rentrent dans la classe des principes organiques, mais non organisés.

Sans doute ils seraient alors rangés d'une manière plus convenable encore parmi les corps inorganiques, comme l'ont proposé MM. Thénard et Dumas.

Sur les Combinaisons du Phosphore avec l'Oxigène;

PAR M. LE VERRIER.

Je me propose, dans cet écrit,

1° De donner les moyens de préparer l'oxide de phosphore dans un état de pureté absolue, ce qui ne paraît point avoir été obtenu jusqu'ici; d'étudier les principales propriétés de ce corps, sa combinaison avec l'eau et le rôle d'acide qu'il joue par rapport aux bases puissantes.

2° De faire connaître une combinaison nouvelle dans laquelle il n'entre que du phosphore et de l'oxigène. Ce corps, dont la formation est analogue à celle de l'acide phosphatique, n'est pas une combinaison primitive. On doit le considérer comme composé d'acide phosphorique et d'oxide de phosphore.

Oxide de phosphore.

L'oxide de phosphore se produit dans un grand nombre de circonstances. Mais pour l'avoir toujours identique dans sa composition et dans ses propriétés, il est in-

dispensable de suivre le procédé que je vais indiquer. S'il m'arrive, dans la description de ce procédé, de ne faire qu'énoncer certains faits qui auraient cependant besoin de preuves, ce sera pour arriver plus rapidement à l'étude de l'oxide de phosphore, dont la connaissance est indispensable pour l'examen de ces faits, sur lesquels je reviendrai plus tard.

Je prends un ballon dont la capacité soit d'un litre environ, dont le col ait un décimètre de hauteur et deux centimètres et demi de largeur ; l'expérience m'a appris que c'est avec ces sortes de ballons qu'on réussit le mieux. J'y verse un peu de chloride phosphoreux, puis j'y introduis du phosphore, coupé en morceaux du poids d'un demi-gramme, et desséché sur du papier, en quantité suffisante pour former, au fond du ballon, une couche de deux centimètres d'épaisseur. J'ajoute ensuite assez de chloride phosphoreux pour recouvrir le phosphore d'une petite quantité de liquide, et j'abandonne le ballon, ouvert au contact de l'air. Huit ou dix ballons ainsi préparés sont nécessaires pour obtenir aisément deux grammes d'oxide.

Après un intervalle de temps plus ou moins long, et qui souvent ne dépasse pas 24 heures, on remarque à la surface de la liqueur une épaisse croûte blanche d'acide phosphatique, tandis qu'en dessous de la couche de phosphore, on voit au travers du verre une matière jaune attachée à ce phosphore et au fond du ballon. Cette matière est une combinaison d'acide phosphorique avec l'oxide de phosphore. Je la désignerai sous le nom de *Phosphate d'oxide phosphorique.*

Ving[illegible] heures après l'apparition de la matière

Lorsqu'on conduit avec lenteur la dessiccation de l'oxide hydraté, la matière se rassemble peu à peu et finit par se présenter sous forme de petits grains rouges, dont quelques uns ont un aspect cristallin. On peut toutefois broyer ces grains avec facilité et obtenir l'oxide sous forme d'une poudre très fine qui est alors d'un beau jaune serin. On arrive au même résultat, en menant la dessiccation de l'hydrate, par l'acide sulfurique, assez rapidement pour qu'il se congèle. Il abandonne instantanément toute son eau de combinaison, et alors, si on retire la capsule du vide et qu'on fasse fondre la glace, au lieu d'un hydrate volumineux et pâteux qu'on avait introduit, on obtient une grande quantité d'eau, au fond de laquelle se précipite l'oxide déshydraté, sous forme d'une poudre jaune très ténue. La majeure partie de l'eau peut s'enlever au moyen d'une pipette, surtout en chauffant un peu, et le reste disparaît promptement dans le vide.

La matière, ainsi obtenue, ayant été, dans sa préparation, en contact avec du chloride phosphoreux et de l'eau, il est nécessaire de prouver qu'elle ne contient ni chlore, ni hydrogène, pour qu'il soit démontré qu'elle consiste en phosphore oxidé. Or, en la dissolvant à l'aide d'une légère chaleur, dans de l'acide nitrique faible, on ne trouve point de chlore dans la liqueur. En la brûlant au moyen d'une grande quantité d'oxide de cuivre, elle ne donne point de traces d'eau.

Pour déterminer le rapport du phosphore à l'oxigène dans cet oxide, il faut en dissoudre un poids connu dans de l'acide nitrique faible, fixer l'acide produit, au moyen d'un p[illegible] de litharge parfaitement pure, et le

transformer entièrement en acide phosphorique. Du poids de cet acide, on déduit le poids du phosphore qui était contenu dans la combinaison : ce dernier, retranché du poids de la matière employée, donne la quantité d'oxigène correspondant.

En suivant ce procédé et en prenant une moyenne entre plusieurs analyses, dont chacune conduit à peu près au même résultat, j'ai trouvé l'oxide de phosphore composé de 392,31 parties de phosphore, et de 50,26 parties d'oxigène. Il est donc représenté par la formule $Ph^4 O$. On voit qu'il renferme moitié moins d'oxigène que l'acide hypophosphoreux.

Préparé par le procédé ci-dessus, l'oxide de phosphore est pulvérulent et d'une couleur jaune serin. Il n'est soluble ni dans l'eau, ni dans l'alcool, ni dans l'éther : sa densité surpasse celle de l'eau.

A l'instant où on le retire du vide, il n'a ni odeur, ni saveur, et on le conserve très bien dans cet état au contact de l'air ou de l'oxigène secs. Mais lorsque ces gaz sont humides, il en attire l'eau, et s'acidifie lentement en laissant dégager une légère odeur d'hydrogène phosphoré. Dans aucun cas, il ne donne de lumière dans l'obscurité.

Lorsqu'on le soumet, pendant plusieurs heures, et à l'abri du contact de l'air, à une température d'environ 300°, il n'éprouve point de décomposition ; mais il prend une couleur rouge assez vive. Un peu au dessus de la température du mercure en ébullition, il se décompose avec rapidité : du phosphore distille, et il reste de l'acide phosphorique parfaitement blanc.

Chauffé au contact de l'air, il résiste à une tempéra-

ture très élevée, et ce n'est qu'à l'instant où il vient à laisser dégager du phosphore qu'il s'enflamme.

Le chlore le transforme en acide phosphorique et en chlorure de phosphore.

L'acide hydrochlorique gazeux est sans action sur lui, soit à chaud soit à froid. Il en est de même de cet acide en dissolution dans l'eau, pourvu qu'il soit pur. Lorsqu'il contient du fer au maximum d'oxidation et qu'on fait bouillir, l'oxide de phosphore est détruit, et il se produit un précipité blanc. L'acide sulfurique concentré donne de l'acide sulfureux, quand on le chauffe avec l'oxide de phosphore. Enfin ce corps est détruit par l'acide nitrique. Lorsque l'acide est affaibli, il est nécessaire de favoriser la réaction par une légère chaleur.

Mélangé au chlorate de potasse, il donne une poudre fulminante qui détonne quelquefois pendant le mélange et sans qu'on ait exercé sur elle aucune pression. Une légère pression en détermine toujours l'explosion.

Trituré avec du bioxide de cuivre, il fuse par l'approche d'un charbon incandescent, en laissant des globules en fusion, dont la température est excessivement élevée, et qui paraissent formés surtout de phosphure de cuivre.

Combinaison de l'oxide de phosphore avec l'eau.

En donnant la préparation de l'oxide de phosphore, j'ai dit que la matière jaune et volumineuse, obtenue en chauffant la dissolution du phosphate d'oxide, est de l'oxi[illegible]té. Cet hydrate peut se laver à l'eau chaude sans [illegible]écomposition : on le débarrasse donc ains[illegible]enus dans la liqueur ; malheureuse-

ment, il est impossible de le dessécher. Il perd son eau de composition, soit dans le vide, soit à l'air, à la température ordinaire : ce qui m'a forcé de recourir au procédé suivant, pour déterminer la quantité d'eau qu'il contient.

Après l'avoir, au moyen de l'eau, débarrassé d'acide phosphorique, j'ai enlevé l'eau qu'il retenait interposée, d'abord avec de l'alcool ordinaire, puis avec de l'alcool absolu, traitement qui ne l'altère point. L'alcool a ensuite été enlevé à son tour par de l'éther parfaitement rectifié, et j'ai obtenu ainsi une masse d'hydrate mêlé à de l'éther. J'ai introduit sur-le-champ cette masse dans un petit ballon, sans donner à l'éther le temps de s'évaporer, ce qui aurait permis à une portion de l'hydrate de se décomposer. A ce ballon, j'ai, au moyen d'un bouchon, adapté deux tubes, l'un amenant un courant d'hydrogène parfaitement desséché, l'autre destiné à conduire les vapeurs d'eau et d'éther enlevées par le courant d'hydrogène, dans une suite de tubes à chlorure de calcium, pesés à l'avance. En favorisant la destruction de l'hydrate par une chaleur de 40° à 50°, il ne tarde pas à être entièrement décomposé. La vapeur d'eau se trouve arrêtée par le chlorure de calcium. Quant à la vapeur d'éther, il suffit d'élever très peu la température des tubes pour que le courant d'hydrogène en débarrasse complétement. Je m'étais d'ailleurs assuré, par une expérience préliminaire, que l'éther employé ne pouvait produire aucun accroissement de poids sur le chlorure de calcium.

En pesant alors de nouveau les tubes à chlorure, leur accroissement de poids fait connaître le poids de l'eau

qui était contenue dans l'hydrate. Quant au poids de l'oxide correspondant, on pourrait penser qu'on l'obtiendra en le pesant avec le ballon, et retranchant du poids obtenu le poids du ballon seul. Mais cet oxide ayant eu le contact de l'alcool et de l'éther, il retient toujours fortement une certaine quantité de matière végétale qui oblige à calculer son poids, d'après la quantité d'acide phosphorique qu'il donne, quand on le traite convenablement par l'acide nitrique.

J'ai ainsi trouvé que 1000 parties d'hydrate en renferment 795 d'oxide et 205 d'eau. On en conclut que l'oxigène contenu dans l'eau est double de celui contenu dans l'oxide, et que, par conséquent, l'hydrate d'oxide de phosphore est représenté par la formule $Ph^2O + H^4O^2$.

Quoique perdant son eau au contact de l'air avec la plus grande facilité, l'oxide de phosphore hydraté s'altère à peine, quand on le fait bouillir avec de l'eau. En prolongeant cette action pendant 48 heures, la liqueur s'acidifie toutefois légèrement, et l'oxide se déshydrate en partie.

Il n'est que très légèrement soluble dans l'eau, à laquelle il donne la propriété de noircir les dissolutions de cuivre. Avec quelque soin qu'on le lave, il communique toujours à la teinture de tournesol une couleur rougeâtre.

Lorsqu'on l'abandonne sous l'eau à l'action directe des rayons du soleil, il se décompose assez promptement, donne de l'hydrogène phosphoré et de l'acide phosphorique. Cette action exige sans doute non seulement la décomposition de l'eau de combinaison, mais encore celle de l'eau

Combinaisons de l'oxide de phosphore avec les bases.

L'oxide de phosphore joue, à l'égard des bases puissantes, le rôle d'un acide. Les sels auxquels il donne ainsi lieu, se détruisant avec facilité, il en résulte dans leur étude une foule de difficultés que je n'ai pu vaincre complétement.

Lorsqu'on traite l'oxide de phosphore par l'ammoniaque, la potasse ou la soude en dissolution dans l'eau, il noircit rapidement, en s'unissant à ces bases. On le rend à sa couleur primitive en saturant l'alcali au moyen d'un acide fort.

Ce traitement de l'oxide de phosphore par les alcalis en dissolution dans l'eau, ne peut servir à étudier les sels qui en résultent, parce que ces sels s'altèrent rapidement au contact de l'eau. Ce liquide est décomposé; il se dégage du gaz hydrogène à peu près pur, et si l'alcali se trouve en grand excès dans la liqueur, tout l'oxide de phosphore se trouve bientôt transformé en acide phosphorique. Si l'on n'employait qu'une quantité suffisante d'alcali pour saturer l'oxide de phosphore, la décomposition aurait encore lieu; une partie seulement de l'oxide serait transformée en acide phosphorique, tandis que l'autre partie serait ramenée à l'état d'oxide libre.

A ces inconvéniens du traitement par l'eau, il faut encore ajouter que les combinaisons de l'oxide de phosphore avec les alcalis sont notablement solubles dans l'eau : car avec quelque soin qu'on filtre l'eau qui les contient, cette eau noircit toujours fortement les dissolutions de cuivre.

L'ammoniaque gazeuse et parfaitement sèche s'unit à l'oxide de phosphore sec sans le décomposer. 1000 parties de cet oxide absorbent en peu de temps de 48 à 49 parties d'ammoniaque, après quoi le poids reste constant. En considérant comme définie la combinaison qui en résulte, elle doit, pour une proportion 214,52 d'ammoniaque, renfermer un poids 4423,1 d'oxide de phosphore, représentant 500 parties d'oxigène. Ce sel correspondrait donc à un sel métallique dans lequel l'oxigène de l'acide serait quintuple de celui de la base.

Ainsi préparé, le sel ammoniacal abandonne peu à peu une partie de son ammoniaque au contact de l'air sec. Il en retient toutefois avec force une portion que les acides faibles ne peuvent lui enlever. Il faut employer de l'acide sulfurique ou de l'acide hydrochlorique pour ramener l'oxide à sa couleur primitive : et encore est-on obligé de laisser en digestion, pendant 24 heures, ou bien de favoriser la réaction par la chaleur. Cette adhérence de l'ammoniaque à l'oxide de phosphore ne se fait point remarquer, quand le sel a été préparé sous l'eau.

L'action de l'oxide de phosphore sur la potasse en dissolution dans l'alcool absolu, mérite d'être remarquée. Lorsque cette dissolution est concentrée, l'oxide est rapidement détruit. Il y a sans doute décomposition de l'eau provenant de la potasse : car on obtient un dégagement de gaz hydrogène. Il se forme du phosphate de potasse.

Mais lorsque la dissolution est étendue, la décomposition de l'oxide est assez lente pour qu'en le projetant peu à peu d[illegible]otasse, on le voie s'y dissoudre sans altération [illegible]rtement en rouge. On ne peut dis-

soudre ainsi qu'une quantité d'oxide proportionnelle à la quantité de potasse. En continuant d'ajouter de l'oxide, il arrive un instant où il se colore simplement en brun, sans se dissoudre; et en outre il précipite en l'ajoutant en quantité suffisante tout l'oxide qui avait été dissous.

Il existe donc deux combinaisons de l'oxide de phosphore avec la potasse : l'une contenant un excès de potasse et soluble comme cet alcali dans l'alcool; l'autre contenant moins d'alcali, et insoluble, comme l'oxide de phosphore, dans l'alcool.

Le sel insoluble ne peut être analysé. Il se décompose pendant qu'on le lave, même avec de l'alcool absolu. Peu à peu, il perd sa couleur grise; du phosphate de potasse se forme et de l'oxide pur se reproduit.

La composition du sel soluble paraissait au contraire susceptible d'une détermination approchée. A l'instant en effet où la dissolution commence à se décolorer par l'addition d'une nouvelle quantité d'oxide de phosphore, elle ne doit plus contenir de potasse libre; et en la filtrant, il ne doit passer avec la liqueur qu'un sel identique. Or, si on la laisse tomber, à mesure qu'elle filtre, dans de l'acide sulfurique faible, chaque goutte qui touche l'acide donne lieu à du sulfate de potasse et à de l'*oxide de phosphore hydraté* qui se précipite. Il en résulte donc un moyen de séparer cet oxide de la potasse. Cette méthode m'a conduit toutefois à des résultats un peu variés : aussi ne l'ai-je rapportée que parce qu'elle donne un procédé pour hydrater de nouveau de l'oxide de phosphore déshydraté.

Les dissolutions de la chaux et de la baryte dans l'eau altèrent aussi l'oxide de phosphore. L'action est la même

qu'avec la potasse : seulement elle est plus lente. D'ailleurs le phosphate insoluble qui se forme dans ce cas ne tarde pas à préserver le reste de l'oxide, qui ne disparaît point complétement, comme cela arrive avec la potasse pure.

Lorsque l'oxide de phosphore se trouve en contact avec un sel de peroxide métallique, il en ramène, à l'aide de la chaleur, la base à l'état de protoxide. Il réduit complétement les sels de cuivre, d'argent, etc., et donne lieu à des phosphates et à des phosphures.

Plusieurs des propriétés de l'oxide de phosphore pourraient, au premier abord, le faire confondre avec l'hydrure de phosphore décrit dans un précédent Mémoire. Il sera toujours facile de distinguer l'un de l'autre ces deux corps, au moyen de l'ammoniaque qui noircit l'oxide de phosphore, tandis qu'elle est sans aucune action sur l'hydrure.

Lorsqu'on enflamme du phosphore au contact de l'air, ou qu'on le brûle sous l'eau chaude par un courant de gaz oxigène, il laisse un résidu rouge qui est de l'oxide de phosphore mêlé à du phosphore en excès. M. Pelouze, qui a étudié ce corps, après l'avoir séparé de l'excès de phosphore par la distillation, et de l'acide phosphorique par des lavages, l'a trouvé composé de 3 atomes de phosphore et de 1 atome d'oxigène. L'oxide de phosphore, préparé par mon procédé, renferme 4 atomes de phosphore et 1 atome d'oxigène. On peut, ce me semble, montrer qu'i[illegible]dentique avec l'oxide rouge pur, d'où il faut concl[illegible]océdé suivi par M. Pelouze ne

donne point sans doute un oxide exempt de tout corps étranger.

En comparant les propriétés du corps décrit par M. Pelouze avec celles de l'oxide que j'ai examiné, on verra qu'il y a presque identité. Les deux corps ne diffèrent entre eux que par la propriété qu'a le mien de s'unir aux alcalis, propriété qui ne se trouve pas dans l'oxide rouge. Cette différence tient toutefois à une cause toute physique, à la haute température à laquelle il a fallu soumettre l'oxide rouge pendant quelque temps pour le débarrasser de l'excès de phosphore.

Nous avons vu plus haut qu'en exposant pendant long-temps de l'oxide jaune à une température élevée, il prenait une couleur rouge assez vive sans éprouver aucune altération. Or l'oxide rouge ainsi formé n'est plus susceptible de s'unir aux alcalis qui n'en altèrent pas la couleur; et puisqu'il n'a, dans cette transformation, subi aucune altération, cet oxide rouge et l'oxide jaune sont identiques.

Guidé par cette donnée, j'ai cherché à préparer de l'oxide rouge, qui ne fut point soumis, pendant long-temps, à une haute température. Pour cela, j'ai étendu du phosphore en couche mince sur une plaque de porcelaine, et je l'ai enflammé. J'ai obtenu ainsi une grande quantité d'oxide qui ne contenait qu'un petit excès de phosphore; je l'ai lavé pour le débarrasser de l'acide phosphorique; puis, après l'avoir séché, je l'ai fait bouillir à plusieurs reprises avec du chloride phosphoreux, pour le débarrasser du phosphore libre. Enfin, je l'ai de nouveau lavé et séché.

L'oxide rouge, ainsi préparé, jouit de toutes les pro-

priétés de l'oxide jaune. Celles de ses parties qui n'ont point, pendant sa formation, éprouvé un coup de feu trop violent, sont susceptibles de s'unir aux alcalis. Il noircit donc par l'action de ces agens; il se dissout, en partie, dans la dissolution de la potasse dans l'alcool et la colore en rouge; et alors, si on filtre rapidement cette dissolution et qu'on la traite par un acide, comme il a déjà été expliqué, l'oxide se précipite à l'*état d'hydrate*. Cet hydrate, desséché, redonnerait de l'oxide jaune.

Enfin, j'ai soumis l'oxide rouge que j'avais obtenu, à l'analyse; j'y ai trouvé un peu plus d'oxigène que dans le mien, mais moins que dans celui de M. Pelouze. Or, comme d'après le procédé suivi pour l'analyse, les erreurs ne peuvent qu'affecter l'oxigène en plus, il est impossible que cet oxide ait la composition que M. Pelouze a remarquée dans celui qu'il a examiné. Il est donc probable que la combustion rapide du phosphore donne toujours un oxide impur : peut-être y reste-t-il un peu d'acide phosphorique. Si l'on voulait avoir de l'oxide rouge pur, le mieux serait de prendre de l'oxide jaune et de le maintenir, pendant 8 à 10 heures, à une température de 300°.

Avant d'être parvenu à me procurer l'oxide de phosphore pur, au moyen du chloride phosphoreux, j'avais déjà préparé une matière analogue, au moyen de l'éther. Je suivais, pour cela, un procédé tout-à-fait semblable à celui que j'ai décrit, mais en employant, au lieu du chloride phosphoreux, de l'éther rigoureusement privé d'eau. La matière ainsi obtenue, qui au premier abord ne diffère de l'[illegible]r qu'en ce que sa couleur est toujours

d'un beau jaune orangé, renferme une grande quantité de substance végétale ; car en la chauffant jusqu'au rouge, dans un tube de verre, elle laisse un abondant résidu de charbon, tandis que, dans les mêmes circonstances, l'oxide de phosphore pur ne laisse que de l'acide phosphorique parfaitement blanc.

Cette matière paraît être une combinaison définie ; elle renferme toujours la même proportion de substance végétale. On s'en assure aisément, en dosant l'oxide de phosphore qu'elle contient, par sa transformation en acide phosphorique. J'ai trouvé ainsi que 1000 de ses parties renferment 903 parties d'oxide de phosphore et 97 parties de matière végétale.

La plupart des propriétés de l'oxide pur se retrouvent dans cette substance. Notons surtout les points dans lesquels elle en diffère.

Sa couleur est d'un jaune orangé assez foncé. Elle donne un hydrate jaune serin qui se décompose par sa congélation dans le vide, et dans cette expérience, la couleur tourne subitement au jaune orangé.

Aucune action n'est susceptible de lui enlever la matière végétale qu'elle contient. Lorsqu'on la fait bouillir pendant 48 heures, soit à l'état anhydre, soit à l'état d'hydrate, elle ne s'altère point. A l'instant où l'on place cet hydrate dans le vide pour le dessécher, il s'entoure de nuages lumineux, visibles dans l'obscurité. Ces nuages cessent de se produire, quand la matière est déshydratée. Mais alors, si on la porte vers la température de 150°, elle donne une forte odeur d'hydrogène phosphoré et s'entoure de nouveau de vapeurs lumineuses, sans cependant s'enflammer au contact de l'air. Il y a décom-

position de la matière végétale et de l'oxide ; le produit s'acidifie fortement et finit par laisser une substance rouge mêlée à du charbon.

Quand on l'enflamme au contact de l'air, elle donne un résidu charbonneux : il en est de même lorsqu'on la projette dans le chlore gazeux.

L'acide nitrique la dissout sans résidu : elle se combine avec les alcalis.

La matière végétale qui entre dans cette combinaison est vraisemblablement de l'éther. J'énonce brièvement les raisons sur lesquelles est basée cette opinion.

Je n'ai pu, dans la préparation de la substance par l'éther, dénoter aucune altération de cet éther.

En admettant qu'elle soit composée d'une proportion d'éther 468,58, et de la proportion 4423,1 d'oxide de phosphore, déterminée plus haut par l'ammoniaque, on trouve que 1000 de ses parties doivent en contenir 904,2 d'oxide de phosphore et 95,8 de matière végétale, résultat qui s'accorde avec celui fourni par l'analyse directe de cette matière.

Ce ne serait point à l'oxide de phosphore que l'éther s'unirait directement, mais bien à cet oxide combiné à l'acide phosphorique, et pendant la formation de ce sel.

Une analyse élémentaire est toutefois nécessaire pour trancher la question.

Combinaison de l'oxide de phosphore avec l'acide phosphorique.

Nous [illegible] dit dans quelles circonstances se

forme cette combinaison; elle est très soluble dans l'eau, ce qui fournit un moyen de la séparer, par la filtration, du phosphore en excès, mais non pas des acides phosphorique, phosphoreux et hydrochlorique qui se trouvent à l'état de liberté. Ces acides ne pouvant d'ailleurs être précipités par aucun agent qui ne décompose en même temps la combinaison de l'acide phosphorique avec l'oxide de phosphore, l'eau doit être rejetée dans l'analyse de cette combinaison. Ce sera en nous basant sur la propriété qu'a le phosphate d'oxide phosphorique de se dissoudre dans l'alcool et d'en être précipité par l'éther, que nous parviendrons à l'isoler du phosphore et des acides libres.

A cet effet, je commence par laver avec de l'éther les ballons dans lesquels la combinaison s'est formée, pour enlever la majeure partie des acides libres; je traite le résidu par l'alcool anhydre qui dissout le phosphate d'oxide phosphorique, du phosphore et le reste des acides étrangers; puis je filtre pour séparer le phosphore qui n'a pas été dissous. Ajoutant alors à la liqueur filtrée de l'éther rectifié, le sel seul est précipité; toutes les substances étrangères restent en dissolution et sont enlevées par un lavage suffisant à l'éther. Quoique ce traitement puisse donner un produit exempt d'acides libres, je conseille toutefois de dissoudre de nouveau le sel dans l'alcool et de le précipiter une seconde fois avec de l'éther.

Le produit, jeté dans une capsule, est débarrassé de la majeure partie de l'éther, au moyen d'une pipette : le reste de l'éther disparaît du jour au lendemain dans le vide à côté de l'acide sulfurique.

Le phosphate d'oxide phosphorique, ainsi obtenu, re-

tient une petite quantité de matière végétale dont je n'ai pu le débarrasser. Il se présente sous forme d'une matière orangée qui se pulvérise facilement. Il est sans odeur, et n'a qu'une saveur très légère; il attire, mais avec lenteur, l'humidité de l'air.

A l'instant où on vient de le préparer, il est complétement soluble dans l'eau et dans l'alcool, qu'il colore en jaune; mais il ne tarde pas à perdre cette propriété, en se décomposant en acide phosphorique et en oxide de phosphore.

Sa dissolution dans l'eau se décompose spontanément, en un petit nombre d'heures, en acide phosphorique et en oxide de phosphore hydraté, qui se précipite. La précipitation de l'hydrate est instantanée, quand on porte la température de la liqueur vers 80°. En ajoutant à cette dissolution un alcali, elle brunit fortement, mais sans donner de précipité. Sans doute, il se forme alors un sel double soluble dans l'eau. Ce sel double se décompose par la chaleur et laisse précipiter l'oxide en combinaison avec une partie de l'alcali.

Pour connaître le rapport de l'acide phosphorique à l'oxide de phosphore, dans ce sel, le mieux est d'en dissoudre un poids quelconque dans l'eau et de précipiter l'oxide par la chaleur; de filtrer ensuite et de laver l'oxide avec rapidité à cause de sa légère solubilité dans l'eau, quand il est à l'état d'hydrate. On détermine, par le procédé ordinaire, la quantité d'acide phosphorique comprise dans la liqueur filtrée. Mais il ne suffirait pas de dessécher l'oxide et de prendre son poids; à cause du traite[illegible]cool et l'éther, il a retenu une certaine

quantité de matière végétale qui force à le doser par sa transformation en acide phosphorique.

J'ai trouvé, par ce procédé, que pour une quantité d'oxide contenant 40 parties d'oxigène, l'acide phosphorique correspondant en renfermait 156. Ce dernier nombre doit être un peu trop fort à cause de la légère solubilité de l'oxide de phosphore hydraté. En prenant donc le rapport plus simple de 40 à 150, ou de 4 à 15, nous aurons pour représenter le phosphate d'oxide de phosphore la formule $\frac{5}{4}\,Ph^2 O^5 + P^4 O$. On remarquera sans doute qu'en étendant à ce composé les lois des sels à base métallique, il représente un sesqui-phosphate. Si on voulait le considérer comme une combinaison primitive, il aurait la formule compliquée $Ph^{22} O^{19}$.

Ajoutons que la matière végétale qui reste unie à cette substance, à cause du traitement auquel elle a été soumise, pourrait faire craindre que le rapport de l'acide phosphorique à l'oxide de phosphore n'y fût point le même que dans la substance pure.

Malgré le peu de probabilité de cette hypothèse, il serait très intéressant d'amener le phosphate d'oxide phosphorique à un état de pureté absolue. Je n'ai pu y parvenir; et ce n'est même qu'après un grand nombre d'essais que j'ai pu le réduire à n'être plus souillé que par une petite quantité de matière végétale.

Jetons actuellement un coup d'œil sur la formation du phosphate d'oxide phosphorique, formation qui est analogue à celle de l'acide phosphatique, ainsi qu'on a pu déjà le remarquer.

Le chloride phosphoreux et l'éther n'agissent point comme agens chimiques, dans la préparation que j'ai décrite; ils ont seulement pour but de présenter le phosphore qu'ils dissolvent, dans un état convenable de division, à l'action de l'oxigène de l'air. La préparation de la substance par l'éther exclut l'idée que le chloride phosphoreux, quand on l'emploie, fournisse le phosphore au produit; et réciproquement, la préparation par le chloride phosphoreux montre que, quand on emploie l'éther, ce n'est point à cette substance végétale que l'oxide de phosphore emprunte son oxigène.

Les dissolutions du phosphore dans le chloride phosphoreux et dans l'éther absorbent rapidement l'oxigène de l'air, ainsi qu'on peut s'en convaincre en les faisant communiquer avec une source finie et mesurable de ce fluide. C'est à cet oxigène qu'est due la formation du phosphate d'oxide phosphorique. Cela est évident, quand on opère avec le chloride phosphoreux; et quand on opère avec l'éther, on s'en assure en remarquant que si on substitue à l'air de l'acide carbonique, de l'hydrogène, etc., on n'obtient aucun produit.

L'apparition du phosphate d'oxide phosphorique n'ayant habituellement lieu qu'au bout de 24 heures, on pourrait penser qu'il commence par se former de l'acide phosphorique, et qu'ensuite, sous son influence, le phosphate d'oxide phosphorique prend naissance. Mais, dans cette hypothèse, si l'on employait, pour la préparation, du chloride phosphoreux ou de l'éther qui eussent déjà servi, le produit devrait se manifester plus tôt. Or, cela n'a pas lieu. On sait d'ailleurs que par l'action directe de

l'oxigène de l'air, et à froid, il ne se forme pas d'acide phosphorique isolé.

Concluons donc que le phosphate d'oxide phosphorique prend immédiatement naissance par l'action de l'oxigène de l'air, comme cela a lieu pour l'acide phosphatique.

Mais dans quelles circonstances cette action donne-t-elle lieu à de l'acide phosphatique, et dans quels cas au contraire se produit-il du phosphate d'oxide phosphorique?

Lorsque dans la préparation on emploie de l'éther qui n'a point été privé d'eau, on n'obtient que de l'acide phosphatique et point de phosphate d'oxide phosphorique. Ce fait m'avait conduit à penser que le premier de ces corps se formait quand la préparation a le contact de l'eau; et alors l'acide phosphatique qui se présente à la surface du produit s'expliquait par l'humidité continuelle de l'air atmosphérique. Mais comme en employant du chloride phosphoreux et un courant d'air sec j'ai obtenu beaucoup d'acide phosphatique, cette explication est inadmissible.

Il ne reste alors d'autre hypothèse que celle suggérée naturellement par la composition des deux combinaisons. L'acide phosphatique se formerait à la surface supérieure du produit, là où il y a plus d'oxigène dans la sphère d'activité. Le phosphate d'oxide phosphorique, qui renferme moins d'oxigène que l'acide phosphatique, prendrait naissance au fond de la liqueur. Mais cette explication elle-même ne doit être mise en avant qu'avec réserve.

En étudiant l'action de l'oxigène sur la dissolution du phosphore dans le chloride phosphoreux, j'ai remarqué,

de la part de la lumière, une influence assez intéressante en ce qu'elle se lie à ces altérations rapides du phosphore, dont la cause est encore inconnue. Lorsqu'on abandonne, pendant quelques heures, du chloride phosphoreux, chargé d'un excès de phosphore, au contact de l'air pour lui laisser absorber de l'oxigène, puis qu'on l'enferme dans un petit ballon qu'on scelle ensuite à la lampe, on peut le conserver *indéfiniment dans l'obscurité* sans qu'il perde sa transparence. Mais si, soit immédiatement, soit après plusieurs mois, on vient à le soumettre à l'action de la lumière diffuse, il se trouble peu à peu et laisse déposer de l'oxide jaune de phosphore, qu'il est ensuite impossible de redissoudre dans le chloride. Sous l'influence de la lumière directe du soleil, le précipité se forme très rapidement, et sa couleur est rouge. Ces deux corps débarrassés du phosphore en excès par le lavage au chloride phosphoreux, et des acides par des lavages à l'eau, ont identiquement la même composition que l'oxide jaune pur examiné ci-dessus. L'oxide obtenu par ce nouveau procédé était sans doute tenu en dissolution dans la liqueur par sa combinaison avec un acide, et il en a été précipité par l'action de la lumière.

Ces remarques donnent l'explication des dépôts abondans d'oxide de phosphore qui viennent quelquefois à se produire dans des flacons bouchés, et sans absorption apparente d'oxigène. Ce gaz a pu être absorbé long-temps avant dans un lieu peu éclairé, et la précipitation s'opère ensuite sous l'influence d'une lumière plus vive.

Je terminerai en faisant remarquer que la connaissance du phosphate d'oxide phosphorique, viendrait con-

firmer, si cela était nécessaire, l'opinion de l'illustre chimiste qui, le premier, a considéré l'acide phosphatique comme un composé à proportions définies d'acide phosphorique et d'acide phosphoreux. Cette manière de voir paraissait cependant ne point avoir été adoptée par quelques chimistes.

La constance du rapport de l'acide phosphorique à l'acide phosphoreux, dans l'acide phosphatique, considéré comme une combinaison des deux premiers, leur indiquait bien un composé à proportions définies. Mais ils auraient, sans doute, désiré voir dans ce composé, pour le caractériser sans réplique, quelque propriété qui ne se trouvât pas dans l'acide phosphorique ou dans l'acide phosphoreux.

Toutes ces conditions sont remplies dans le phosphate d'oxide phosphorique. Le rapport du phosphore à l'oxigène y est constant, et l'on a vu qu'il jouit de propriétés remarquables qui lui sont particulières.

Ce corps fournit donc un exemple d'un véritable sel, où le phosphore, en s'unissant à l'oxigène, donne incontestablement l'acide et la base; et dès lors il ne reste aucun motif de ne pas admettre le même fait pour l'acide phosphatique. En le rejetant pour cet acide, tandis qu'on serait forcé de le reconnaître dans le phosphate d'oxide phosphorique, on serait loin de simplifier la théorie, c'est-à-dire d'arriver au but qu'on s'était sans doute proposé.

Des Cavernes chaudes des environs de Montpellier;

PAR MARCEL DE SERRES.

La caverne que M. Montels a découvert récemment dans sa campagne située à un quart de lieue au nord-ouest de Montpellier, occupe depuis quelque temps la curiosité des habitans de cette ville.

Nous ne saurions croire que ce grand puits vertical, rencontré inopinément dans un lieu où l'on ne connaissait d'abord qu'un trou de renard, puisse devoir l'intérêt qu'il a inspiré à un grand nombre de nos compatriotes, à la perpendicularité de ses pentes, résultat de la forte inclination des roches calcaires qui le composent, ou à l'aspect jaunâtre des stalactites qui tapissent de leurs brillantes concrétions la nudité du rocher.

Cet intérêt dépend plutôt, ce semble, de la chaleur considérable que l'on éprouve en descendant dans ce souterrain. Peut-être ne s'en est-on pas rendu compte et c'est pour en faire saisir la cause que nous allons entrer dans quelques détails relatifs à ce phénomène.

Nous sommes descendus dans cette caverne avec partie de ceux qui suivent notre cours de géologie, le 16 mai 1837; et lorsque nous avons été parvenus à peine à 15 mètres, notre thermomètre centigrade, qui marquait à l'air ext[illegible] + 14°, s'est élevé à + 18°. Continuant à descend[illegible] dans la plus grande profondeur

accessible, soit dans le boyau oriental, soit dans le boyau occidental dont l'un est à 45 et l'autre à 50 mètres au dessous du sol, le thermomètre s'y est maintenu d'une manière constante à + 22°,50, c'est-à-dire à + 8,50 au dessus de la température de l'air extérieur.

Cet accroissement de température pour une aussi faible profondeur, est réellement remarquable; car il ne serait pas moindre de 1 degré par 5 mètres 62 centimètres, ou tout au moins de 1 degré par 6 m. 2 décim. A la vérité, comme l'influence solaire est encore sensible à une épaisseur de couche terrestre égale à 30 mètres, l'accroissement de la température ne doit être calculé que du point qui se trouve au dessous de ces 30 mètres. Ainsi, en supposant que vers 30 mètres la température de ce souterrain représente la température moyenne de Montpellier, qui est égale à + 17° centig., nous n'aurions plus qu'un excédant de chaleur de + 5°,50. Or, ces 5°,50 divisés par 15 ou par 20 mètres donneraient un accroissement de chaleur encore plus considérable; car dans le premier cas il serait de 1°,03 par 3 mètres, et dans le second de 1°,02 par 4 mètres.

Mais quelle est la cause d'une pareille élévation dans la chaleur? serait-elle due à des décompositions qui auraient lieu dans l'intérieur de cette cavité souterraine, ou tiendrait-elle à la combustion des bougies que l'on y porte pour s'éclairer, ou enfin dépendrait-elle en partie de la respiration de ceux qui y descendent? Quant à ces deux dernières causes, elles paraissent sans influence : du moins l'accroissement de la chaleur a toujours lieu, lorsqu'on y pénètre seul et sans lumière, et il est même sensible lorsqu'on ne descend pas assez bas pour perdre

ouverture ait été fermée par ignorance ou par incurie et que l'on n'ait pas imité l'exemple de M. Astier.

Si ces phénomènes, qui dépendent essentiellement de la chaleur centrale, semblent indiquer la présence d'eaux thermales dans la profondeur, on peut se demander s'il ne serait pas utile de faire des tentatives pour parvenir à ces mêmes eaux. Sans doute nous serions porté à encourager de pareilles recherches, si celles qu'a fait faire M. Montels jusqu'à 50 mètres au dessous du sol ne semblaient annoncer que s'il existe dans ce point des eaux thermales, ce qui est confirmé du reste d'une manière assez évidente par la température des eaux du puits de cette campagne, elles doivent être placées très bas. Ainsi, en supposant qu'on arrivât jusqu'à elles, il ne serait probablement pas possible de les utiliser : peu de malades voulant consentir à prendre des bains à plus de 100 mètres au dessous du niveau du sol. Du reste les recherches dont nous venons de parler ne pourraient devenir utiles que si elles étaient dirigées à la fois sur plusieurs points de ce terrain secondaire, et notamment jusqu'aux pitons volcaniques de Valmahargues et de Mont-Ferrier.

Le phénomène dont nous venons de nous occuper, et qui attire dans ce moment l'attention, n'a donc un véritable intérêt que sous le point de vue scientifique : car il prouve comme tant d'autres qui ont lieu à la surface du globe que la terre jouit d'une température propre, tout-à-fait indépendante de l'action solaire : température qui, par cela même, s'accroît au lieu de s'affaiblir, à mesure que l'on s'enfonce dans l'intérieur de notre planète.

Observations sur les Phénomènes qui accompagnent la Précipitation d'un Métal à l'état métallique par un autre en présence d'un troisième Métal n'exerçant pas d'Action chimique, et sur les Circonstances qui peuvent modifier les Résultats.

Tous les ouvrages de chimie apprennent ce qui doit arriver, lorsqu'on plonge dans une dissolution métallique un métal étranger à celui qu'elle renferme; ils indiquent généralement aussi les causes auxquelles on peut attribuer l'inertie ou la réduction lorsqu'elle est possible; mais je ne sache pas qu'il soit nulle part fait mention de ce qui a lieu, dans ce dernier cas, en présence d'un troisième métal ne pouvant par lui-même exercer aucune action chimique sur la dissolution; c'est ce qui m'engage à faire connaître sur ce sujet des faits que j'ai observés et qui me paraissent intéressans, non seulement sous le rapport de l'étude des forces qui président à certains phénomènes chimiques, mais encore parce que je les crois susceptibles d'utiles applications dans les arts. Voici en quoi ils consistent :

Si l'on précipite, dans un vase de platine, une dissolution cuivreuse par du fer, de manière à éviter tout contact entre le platine et le fer, la réduction du cuivre s'effectue sur ce dernier métal absolument comme dans les vases non métalliques; mais si, au lieu d'opérer ainsi, on met en contact, ne fût-ce qu'en un seul point, le

platine et le fer, le cuivre réduit se partage alors sur ces deux métaux, de telle sorte que toute la surface du platine, en contact avec la dissolution cuivreuse, se trouve parfaitement cuivrée, surtout si la liqueur a été acidulée.

Si au lieu d'une dissolution de cuivre, on en prend une d'or, la précipitation sur le platine se produit encore; ce qui, par conséquent, donne un moyen extrêmement simple pour dorer ce métal (1).

Ces précipitations complexes ne se produisent pas seulement à la surface des métaux peu oxidables; car, par exemple, l'antimoine peut être précipité sur le cuivre en contact avec l'étain, et il s'y applique, non comme sur ce métal, sous forme d'une poussière noire qu'un léger frottement peut enlever, mais avec tout son éclat métallique, et il y reste adhérent comme un mélange; en outre, on peut aussi produire l'inverse, en plongeant dans une dissolution cuivreuse, de sulfate, par exemple, acidulée, de l'antimoine et de l'étain; aussitôt le contact, le cuivre s'applique aussi bien sur l'antimoine que sur l'étain, et il reste en dissolution du sulfate d'étain *au minimum*; cependant on sait que de ces deux métaux, l'étain seul précipite le cuivre dans les circonstances ordinaires; ce serait même un moyen commode

---

(1) Je présumais que l'on pourrait ainsi facilement, soi-même, dans les laboratoires, rendre les vases de platine inattaquables par les matières qui les altèrent, soit directement, soit en favorisant leur oxidation, et qui n'ont point d'action sur l'or; mais je me suis assuré qu'en chauffant fortement le platine doré ainsi, l'or pénètre dans ses pores et disparaît presque complétement sans doute en s'alliant.

d'obtenir du sulfate d'étain sans passer par le chlorure ; je n'en parle ici que parce que ce sulfate, obtenu d'une manière si simple, pourrait servir avec avantage à l'étamage des petits objets de cuivre ou de laiton, comme les épingles, etc., par la voie humide, au contact du zinc. Ce serait, je crois, un moyen à la fois beaucoup plus expéditif et moins dispendieux que celui que l'on emploie, et qui consiste à les faire bouillir pendant plusieurs heures avec des grenailles d'étain mêlées à une bouillie de crême de tartre.

Je n'ai point essayé d'autres métaux; mais il est à croire que plusieurs donneraient lieu à des réactions analogues; je me suis seulement assuré que, parmi les sels métalliques irréductibles par voie humide, dans les circonstances ordinaires, ceux de nickel et de cobalt, mis en contact avec le platine et le fer, ne se réduisent pas non plus dans cette nouvelle circonstance.

La répartition du métal réduit sur les deux autres me paraissant importante à déterminer, j'ai tenté dans ce but quelques expériences en décomposant à froid, par du fer en excès dans de petites capsules de platine, une dissolution de sulfate de cuivre à laquelle j'ajoutai une certaine quantité d'acide sulfurique. L'adhérence remarquable que contractent le platine et le cuivre dans cette circonstance, la pureté assez complète du cuivre précipité par le fer et la facilité d'enlever ensuite ce métal par l'acide nitrique sans attaquer le platine, m'ont déterminé à ce choix.

Des expériences multipliées m'ont conduit à des résultats desquels je crois pouvoir conclure que la quantité de cuivre précipitée sur le platine est en raison inverse de

la quantité d'action chimique dans une unité de temps. Elle varie, par conséquent, avec l'étendue de la surface du fer et le degré d'acidité de la dissolution.

On pourrait penser que, par suite de ces réactions, une partie du fer se trouve au *maximum* dans la liqueur; il n'en est pourtant pas ainsi, et j'ai observé qu'il y existe, tout entier, au *minimum*, après la précipitation complète du cuivre à l'état métallique sur les deux métaux; j'ai déjà fait remarquer la même chose pour l'étain; ainsi, dans les deux cas, l'oxigène mis à nu paraît être converti en eau, et le cuivre se trouverait remplacé dans la dissolution par des quantités correspondantes d'hydrogène et du métal sur lequel l'action chimique s'est exercée, car l'autre n'éprouve aucune altération.

Quand on opère sans addition d'acide libre, la réduction des dernières traces de cuivre est presque impossible à obtenir; ce métal adhère beaucoup moins fortement au platine, et il est même un peu oxidé, mais le fer est encore au *minimum*.

J'arrive à un fait qui me semble fort curieux; c'est que la position du fer pendant la précipitation, toutes choses égales d'ailleurs, n'est nullement indifférente relativement à la répartition du cuivre. En variant de diverses manières les expériences dont il vient d'être question, j'avais remarqué que les résultats, concordans lorsque je plongeais le fer horizontalement, cessaient de l'être lorsque, faisant l'expérience double, j'avais placé dans l'une le fer horizontalement, et verticalement ou à peu près dans l'autre. Dans le premier cas, j'avais constam [illegible] de cuivre sur le platine, moins de fer

dissous, et du retard dans la précipitation complète. L'isolement ou la communication libre avec le sol de l'un des deux métaux, n'ayant aucune influence dans ces sortes de réactions, ainsi que je m'en étais assuré, ce qui est conforme d'ailleurs aux propriétés des courans électriques, je pensai que ces variations pouvaient résulter de l'aimantation acquise par le fer placé verticalement, et pour chercher si en effet elle avait quelque influence sur la décomposition du sel, je plongeai, dans cette position, un barreau de fer doux dans un tube de verre contenant une dissolution de sulfate de cuivre neutre, et je le bouchai; aucun dégagement de gaz ne venant alors agiter la liqueur, je vis que la décomposition commençait vers les deux extrémités du barreau, en avançant progressivement jusque vers sa partie moyenne; les deux extrémités et cette partie agissaient d'ailleurs sur une aiguille aimantée comme les deux pôles et la ligne neutre d'un aimant, et les pôles changeaient par le renversement à la manière ordinaire. L'effet de cette aimantation paraîtrait donc être d'augmenter l'énergie de l'action chimique, et par conséquent de diminuer la proportion de cuivre déposée sur le platine.

En terminant, je crois nécessaire d'ajouter quelques mots sur la marche que j'ai suivie dans mes expériences. J'avais préparé une dissolution de sulfate de cuivre neutre, telle qu'elle renfermât 1 gramme de cuivre à 15°, par chaque 50 centimètres cubes; quantité sur laquelle j'opérais, sans addition, en y ajoutant une quantité déterminée d'acide sulfurique; j'effectuai la précipitation dans de petites capsules de platine très minces, pesant environ 15 grammes; et quant au fer, je pesai des cy-

lindres de fer doux provenant de la même baguette, bien calibrée, afin d'opérer autant que possible avec des surfaces de fer relatives au poids de ces cylindres, les expériences devant être comparatives. La précipitation du cuivre étant complète, ce que je reconnaissais, soit au moyen d'un fil de fer bien décapé, plongé dans la liqueur, ou en en essayant une goutte par l'hydrogène sulfuré, je vidais la capsule, je la lavais, je l'essuyais, et je la pesais après l'avoir fait sécher; de sorte qu'en défalcant son poids du poids total, j'obtenais finalement celui du cuivre adhérent au platine.

Note sur l'Acide Sulfonaphtalique;

Par M. Berzélius.

Les acides végéto-sulfuriques paraissent être de deux espèces différentes. Dans l'une de ces deux espèces, la substance organique joue le rôle de base, et peut être chassée de sa combinaison par une base plus forte; tels sont les acides sulfovinique et sulfométhylique. Leur capacité de saturation est réduite à la moitié, parce que la base organique sature l'autre moitié de l'acide. Ils ne donnent point de sels acides ou basiques, leurs sels étant tous des sels doubles de la base organique avec la base inorganique. Dans l'autre espèce, la substance organique n'étant point basique, ne peut donc être chassée par une base plu[illegible]ltère point la capacité de saturation

de l'acide sulfurique ; ces acides peuvent donner des sels avec excès, tant de base que d'acide ; leur prototype est l'acide sulfobenzoïque. Sous ce point de vue, j'ai entrepris des recherches qui ont pour but de déterminer à quelle espèce appartient tel ou tel acide végéto-sulfurique. J'ai commencé par l'acide isétbionique, dont M. Liebig a expliqué le premier la différence de composition de son isomère, l'acide sulfovinique. Mes résultats sont d'accord avec les siens, mais j'explique la composition d'une manière un peu différente. M. Liebig a trouvé que l'iséthionate de potasse, traité avec de l'hydrate de potasse à une température assez élevée pour détruire la substance organique qu'il contient, donne du sulfite de potasse mêlé au sulfate, et il en conclut que l'acide contient de l'acide hyposulfurique, parce que le sulfovinate de potasse, traité de même manière, ne donne point le même résultat. Cette conclusion peut être vraie, mais nous n'en avons aucune preuve, car la potasse chasse l'oxide éthylique, c'est-à-dire l'éther, et il en résulte un sulfate. J'ai essayé le sulfate de potasse mêlé à des sels combustibles à base de potasse ; tels que, par exemple, le margarate et l'hydrate de potasse ; l'acide végétal se détruit, mais dans aucune de mes expériences, je n'ai pu obtenir l'acide sulfureux dans le résidu, quelque ménagée qu'ait été la température. Il y a donc une grande probabilité, que la conclusion de M. Liebig est exacte. Il considère l'iséthionate de potasse comme composé de $\dot{K}\,\overset{\therefore}{\underline{S}} + C^4 H^8 O + \underline{\dot{H}}$; l'atome d'eau y tient par une affinité qui résiste à la température de $+ 350^\circ$; cela ne me parait pas bien conforme à la propriété ordinaire de

l'eau ; il est plus rationnel de considérer l'hydrogène et l'oxigène comme faisant partie de la substance organique qui sera alors $C^4 H^{10} + 2 O$, c'est-à-dire un suroxide éthylique, combiné avec des hyposulfates d'eau, de baryte, de potasse, etc. L'hypothèse n'admet point de preuves décisives.

J'ai ensuite choisi l'acide sulfonaphtalique comme objet d'examen. Ce qu'on appelle acide sulfonaphtalique est un mélange de 2 acides d'une composition différente, dont cependant l'un est en excès. Le sulfonaphtalate ordinaire est un mélange de deux sels difficiles à séparer exactement. Je dois faire observer que l'acide du sel appelé par M. Faraday, *glowing sulfonaphtalate of baryte*, n'y est point contenu et ne se produit que rarement.

Pour séparer les deux sels mélangés, on fait évaporer la dissolution jusqu'à ce qu'elle commence à déposer une pellicule à sa surface, on la mêle alors avec deux fois son volume d'alcool à 0,233.

Après quelques minutes, l'un des deux sels commence à se précipiter sous forme d'une poudre blanche. Après douze à seize heures, la solution n'en dépose plus. Les sels ne sont pourtant pas encore complétement séparés ou purs; mais ce serait trop long de donner ici les détails de leur purification absolue.

Le sel dissout est le vrai sulfonaphtalate ; il cristallise en paillettes brillantes qui, après avoir été séchées, ont un aspect argentin, surtout lorsque le sel a cristallisé par le refroidissement d'une dissolution de baryte.

Il para M. Faraday l'a eu pur, puisqu'il en a retiré 41, le sulfate de baryte. Il est évident

qu'il ne peut pas être composé de naphtaline et d'acide sulfurique, puisqu'il ne devrait donner alors que 40 pour cent de sulfate de baryte ; il est composé de 2 atomes de naphtaline et de 1 atome d'acide hyposulfurique combinés avec 1 atome de baryte $= \dot{Ba}\,\overset{\therefore\cdot}{\underline{S}} + 2\,C^{10}H^{8}$: son nom doit donc être changé en celui d'hyposulfonaphtalate de baryte ; l'autre sel de baryte ne peut être obtenu cristallisé, il se dissout très lentement dans l'eau et dans une proportion plus faible que l'autre.

Dans l'alcool il est très peu soluble, même lorsque l'alcool est étendu. Il donne 50,9 pour cent de sulfate de baryte. Chauffé seul dans un tube de verre, il donne au moment où il se décompose un peu de naphtaline sublimée, et un gaz acide qui n'a pas l'odeur de l'acide sulfureux, mais qui au palais produit la sensation particulière qui caractérise l'acide sulfureux. Ce sel est composé de 1 atome de sulfate de baryte, de 1 atome d'acide sulfurique, de 11 atomes de carbone et de 9 atomes d'hydrogène.

	Expérience.	Atomes.	Calcul.
Sulfate de baryte...	50,930	1	50,906
Acide sulfurique ...	17,507	1	17,507
Carbone..........	29,523	11	29,526
Hydrogène........	1,925	9	1,961

Les deux espèces d'acide ne produisent aucune trace de sulfate, lorsqu'on les traite à chaud avec un excès d'hydrate potassique concentré, mais toutes les deux donnent du sulfite de potasse lorsqu'on les chauffe avec de l'hydrate potassique jusqu'à ce que la substance organique se décompose. Il y a donc une grande probabilité pour

que tous les deux contiennent de l'acide hyposulfurique. Le sel du dernier acide serait composé de $\dot{Ba}\ \underline{\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{S}} + C^{11} H^{9} O$. Sous ce point de vue, j'ai nommé le nouvel acide hyposulfonaphtinique. Cet acide se produit également lorsque la naphtaline est traitée par l'acide sulfurique ordinaire concentré. D'autres corps, d'une composition intéressante, se produisent en même temps. L'acide du *glowing salt* de Faraday, paraît être isomère avec l'acide hyposulfonaphtalique.

Je présume que les deux acides bleus de l'indigo contiennent peut-être tous les deux de l'acide hyposulfurique. Je m'occupe dans ce moment de leur examen. J'ai vu les résultats de M. Dumas sur ce même sujet; il est évident que l'analyse de son sulfindylate de potasse s'accorde bien avec cette idée. J'ai en vain essayé de produire des sulfates en traitant les sulfoindigotates par d'autres bases plus fortes. Il n'y a que la substance organique de changée, et j'ai ainsi produit au moins 5 acides végéto-sulfuriques nouveaux, diversement colorés, dont j'ai intention d'examiner la composition.

Sur les Ethers des Acides gras;

PAR M. AUG. LAURENT.

Éther élaïdique.

Dans u[illegible]oire que j'ai publié dans ces *Annales*, sur la c[illegible] acides oléique et élaïdique, j'ai

laissé dans l'incertitude le poids atomique de ce dernier. Comme tous les éthers connus renferment un équivalent d'acide et un équivalent de base, j'ai pensé que si je pouvais faire l'éther élaïdique, il me serait facile de déterminer le poids atomique de son acide.

Pour cela, j'ai introduit dans une cornue deux parties d'acide élaïdique, une partie d'acide sulfurique et quatre parties d'alcool. J'ai tenu le mélange en ébullition pendant quelques heures, en cohobant de temps en temps l'alcool qui distillait. Ayant arrêté l'opération, j'ai lavé avec de l'eau chaude la couche d'huile qui était restée dans la cornue, puis je l'ai agitée à plusieurs reprises avec une dissolution faible et chaude de potasse caustique qui s'est chargée d'une petite quantité d'acide élaïdique.

L'éther élaïdique était légèrement coloré en jaune; pour le purifier, je l'ai mis en contact avec du chlorure de calcium, puis je l'ai distillé.

Cet éther, ainsi préparé, est liquide, incolore; il possède une faible odeur semblable à celle qui se dégage pendant la distillation des graisses, mais en le faisant bouillir avec de l'eau, il devient inodore. Sa densité est de 0,868 à 18°; il est insoluble dans l'eau. L'alcool en dissout environ la huitième partie de son volume; l'éther le dissout en toutes proportions. Il entre en ébullition un peu au delà de 370° et distille sans s'altérer. La potasse caustique en dissolution dans l'eau ne l'attaque pas soit à froid, soit à chaud; mais si on le fait bouillir avec une dissolution de potasse dans l'alcool, il est entièrement décomposé. L'acide sulfurique concentré le dissout. Chauffé sur une feuille de platine, il brûle à la manière des huiles ordinaires.

0gr,372 de cet éther ont donné par l'oxide de cuivre :

I. 1,038 d'acide carboniq. renfermant	C....	0,28702
0,415 d'eau	»	H ...	0,04606
		O....	0,03892
			0,37200

0gr,403 d'éther.

II. 1,122 d'acide carbonique renfermant		C...	0,3103
0,447 d'eau	»	H...	0,0496
		O...	0,0431
			0,4030

Ce qui donne pour cent :

			Trouvé.	
		Calculé.	I.	II.
C^{78}.....	2980,38	77,32	77,18	77,00
H^{76}.....	474,00	12,29	12,36	12,30
O^{4}......	400,00	10,39	10,46	10,70
	3854,38	100,00	100,00	100,00

Ces nombres correspondent à la formule

$$C^{70} H^{66} O^{3} + C^{8} H^{8} + H^{2} O,$$

qui représente un élaïdate d'étherène et qui vient confirmer les analyses que j'ai faites précédemment sur les acides oléique et élaïdique. L'élaïdate de soude que j'ai examiné était donc un bi-sel.

Elaïdate de méthylène.

Cet éther se prépare comme le précédent, soit avec l'élaïdate d' l'esprit de bois et l'acide sulfurique, soit en ren de soude par l'acide élaïdique.

Purifié par la potasse, le chlorure de calcium et la distillation, il m'a donné sur

$0^{gr},415$.

$1^{gr},1480$ d'acide carbonique renfermant		C...	0,31750
$0^{gr},4635$ d'eau	»	H...	0,05145
		O...	0,04605
			0,41500

ce qui donne pour cent

		Calculé.	Trouvé.
C^{74}.......	2827,72	76,90	76,51
H^{72}.......	449,28	12,22	12,40
O^{4}.......	400,00	10,88	11,09
	3677,00	100,00	100,00

Ces nombres conduisent à la formule suivante :

$$C^{70} H^{66} O^{4} + C^{4} H^{4} + H^{2} O,$$

qui est celles de l'éther élaïdique ; sa densité = 0,872 à 18°.

Ether margarique.

Cet éther se prépare par l'acide sulfurique, l'acide margarique et l'alcool. On le purifie par l'ébullition avec une dissolution faible de potasse, puis par la distillation.

Il est solide à la température ordinaire, il fond assez facilement entre les doigts ; il cristallise en masse nacrée formée de longues aiguilles quadrilatérales.

Margarate de méthylène.

On le prépare comme le précédent ; sa cristallisation et ses propriétés sont les mêmes.

Éther oléique.

Cet éther est liquide, incolore, il possède du reste les mêmes propriétés que les précédens, et il se prépare de même; sa densité=0,871 à 18.

Le protonitrate acide de mercure exerce sur lui une action digne de remarque.

Si dans un tube on met 10 à 12 parties d'éther oléique et une partie de nitrate de mercure, il ne se forme rien d'apparent, même au bout de plusieurs heures et en ayant soin d'agiter de temps en temps : seulement l'éther se colore un peu en jaune. Mais si, 24 heures après, on saponifie l'éther par une dissolution alcoolique de potasse, et si on neutralise ensuite celle-ci par un acide, il se précipite de l'acide élaïdique.

En faisant la même opération sur l'acide oléïque pur, retiré des graisses ou de l'huile d'olive; celui-ci se convertit rapidement en acide élaïdique, tandis que le prétendu acide oléïque retiré de l'huile de lin, ne donne rien de semblable.

L'acide oléïque, soit libre, soit combiné, se change donc toujours, par le nitrate de mercure, en acide élaïdique libre ou combiné : c'est ainsi que l'éther oléïque donne de l'éther élaïdique; l'oléate de méthylène, de l'élaïdate du même corps, et l'acide oléoglycérique de l'acide élaïdoglycérique.

La neutralité de l'éther oléïque m'avait fait penser qu'on pourrait employer ce corps avantageusement pour les objets d'horlogerie fine, et, en général, pour graisser les objets en cuivre. Mais un horloger, à qui j'en avais d[illegible]vé un peu trop fluide.

Oléate de méthylène.

Il ressemble au précédent, et il se prépare de même; sa densité $= 0,879$ à $18°$; le protonitrate de mercure le change en élaïdate de méthylène.

Propriétés générales des éthers et acides gras.

Tous ces éthers sont incolores, inodores, plus fluides ou plus fusibles que les acides qui ont servi à les former. Après avoir été chauffés sur une capsule de platine, ils s'enflamment à l'approche d'un corps en combustion, et continuent à brûler seuls avec une flamme blanche à peine fuligineuse.

Ce qui est digne de remarque, c'est que, malgré la haute température à laquelle ils entrent en ébullition, ils distillent sans se décomposer; en approchant le nez du récipient, on sent à peine cette odeur si forte qui se dégage pendant la distillation des huiles et des graisses.

L'action que la potasse caustique exerce sur ces éthers vient encore établir une différence entre eux et les graisses. Si on les fait bouillir avec une dissolution de potasse caustique concentrée ou non, il ne se forme pas de savon, et c'est à peine si la dissolution alcaline se trouble, lorsqu'on y ajoute un acide. Si on se sert d'une dissolution alcoolique de potasse, et bouillante, tous ces éthers sont presque subitement décomposés et on obtient des savons de potasse.

La nullité d'action des alcalis caustiques en dissolution dans l'eau, sur ces éthers, vient à l'appui de la théo-

rie de la stéarine et de l'oléine qui nous a été donnée par MM. Pelouze et Liebig. Si la stéarine est une combinaison de deux atomes d'acide stéarique avec un atome de glycérine, c'est-à-dire de l'acide stéaroglycérique, et l'oléine de l'acide oléoglycérique, on conçoit alors pourquoi ces acides sont plus facilement attaquables par les alcalis que les éthers neutres correspondans de méthylène et d'étherène.

Si on connaît la densité de quelques sels d'étherène, on ignore celle des sels correspondans (à même acide) de méthylène et réciproquement. Voici un tableau de quelques uns de ces corps, qui fait voir que la densité des combinaisons de ce dernier est un peu plus forte que celles du premier.

Alcool absolu........	à 20°	=	0,791
Ether oléique........	à 18°	=	0,871
Ether élaïdique.......	à 18°	=	0,868
Hydrate de méthylène.	à 20°	=	0,798
Oléate...............	à 18°	=	0,878
Elaïdate	à 18°	=	0,872

Mémoire sur la quantité de Gluten contenu dans les Farines de plusieurs espèces de Fromens cultivés dans le même sol;

PAR M. BOUSSINGAULT.

Les recherches qui font le sujet de ce travail ont pour objet de faire connaître les principes azotés des farines provenant d'un assez grand nombre d'espèce de fromens d'origines diverses, mais qui toutes ont été cultivées dans le même sol et sous le même climat.

Le procédé en usage pour doser le gluten de la farine de froment est celui du lavage. On fait une pâte que l'on malaxe ensuite sous un filet d'eau. Cette méthode est loin d'être rigoureuse, il est impossible d'éviter une perte en gluten dans le commencement du lavage. On sait d'ailleurs qu'en opérant sur des mélanges de farine et d'amidon, on n'obtient jamais tout le gluten que l'on obtiendrait de la même quantité de farine non mélangée; de plus, dans le lavage on perd nécessairement l'albumine végétale soluble. Enfin ce procédé exige que l'on opère au moins sur une centaine de grammes de farine.

Ayant seulement à ma disposition de très petits échantillons de froment, j'ai dû forcément chercher une autre méthode. J'ai pensé qu'il ne serait peut-être pas impossible d'arriver à la connaissance du contenu en gluten d'une farine, par le dosage de l'azote. La détermination de l'azote est une opération facile, susceptible de donner un

résultat rigoureux, si l'on prend toutes les précautions convenables; cette détermination n'exige pas d'ailleurs plus de temps que l'extraction du gluten par le procédé ordinaire, si l'on y comprend la dessiccation qui est fort longue. Mais pour calculer le poids du gluten, d'après celui de l'azote, il fallait d'abord connaître la composition du principe azoté de la farine; car le gluten de Beccaria n'est pas une substance homogène; et de plus, ce n'est pas l'unique matière azotée qui se rencontre dans le froment. J'ai dû par conséquent commencer par chercher à déterminer la composition des principes azotés de la farine.

§ I. *Gluten brut.*

Le gluten a été obtenu d'une pâte faite avec de la farine de première qualité. Le gluten humide a d'abord été desséché au bain-marie, puis réduit en poudre; la dessiccation a été ensuite achevée dans le vide sec.

1 gramme de gluten sec a laissé 0,013 de cendres.

I. $0^{g},309$ (cendres déduites) ont produit : acide carbonique 0,596, eau $0^{g},231$.

II. $0^{g},3335$ (cendres déduites) ont produit : acide carbonique $0^{g},649$, eau $0^{g},237$.

I. $0^{g},2762$ ont fourni : azote, à 0° et $0^{m},76$, 33,1 cent. cubes = $0^{g},0419$ = 0,1507.

II. $0^{g},307$ ont fourni : azote, à 0° et $0^{m},76$, 36,2 cent. cubes = $0^{g},0458$ = $0^{g},1491$.

	I.	II.	Moyenne.
Carbone.....	0,533	0,538	0,535
Hydrogène...	0,072	0,068	0,070
Azote.......	0,150	0,150	0,150
Oxigène.....	0,245	0,244	0,245

§ II. *Gluten obtenu par l'alcool.*

Dans mon Mémoire sur les fourrages, j'ai donné la composition de la partie du gluten brut qui est soluble dans l'alcool. J'ai trouvé

Carbone........	0,538
Hydrogène......	0,075
Azote..........	0,143
Oxigène........	0,244

Désirant savoir si du gluten provenant d'un froment cultivé dans une localité différente donnerait un semblable résultat, j'ai préparé du gluten soluble dans l'alcool avec de la farine des environs de Paris. Le produit obtenu avait le même aspect que celui déjà examiné, et qui provenait d'une farine d'Alsace; il en différait cependant par une odeur d'huile très prononcée.

Le gluten a été desséché dans le vide sec.

I. $0^g,382$ ont donné : acide carbonique $0^g,757$, eau $0^g,269$.

II. $0^g,424$ ont donné : acide carbonique $0^g,830$, eau $0^g,298$.

I. $0^g,265$ ont produit : azote, à 0° et $0^m,76$, 28,04 cent. cubes $= 0^g,0356$.

II. 0,278 ont produit : azote, à 0° et 0^{m},76, 30,4 cent. cubes = 0,0385.

	I.	II.	Moyenne.
Carbone.....	0,548	0,541	0,545
Hydrogène...	0,076	0,077	0,076
Azote.......	0,135	0,135	0,135
Oxigène.....	0,241	0,247	0,244

La différence que l'on remarque entre ces résultats et ceux obtenus antérieurement, est probablement due à une petite quantité de matière huileuse.

§ III. *Gluten pur.*

Dans le traitement alcoolique du gluten brut, l'alcool doit nécessairement se charger d'une partie des matières grasses résineuses qui peuvent s'y trouver. M. Thénard indique, dans son Traité de chimie, un procédé qui doit donner très probablement du gluten pur.

Le gluten brut est traité par l'acide acétique; la dissolution acide, après avoir été filtrée, est précipitée par le carbonate d'ammoniaque; le gluten vient nager à la surface du liquide avec l'apparence d'une crême; on lave à grande eau, et l'on dessèche.

Ainsi obtenu, le gluten est transparent, incolore, sans odeur; réduit en poudre, il est d'un blanc parfait.

1 gr. de ce gluten séché dans le vide a laissé 0^{g},015 de cendres.

I. 0^{g},312 (cendres déduites) ont donné : acide carbonique 0^{g},588, eau 0^{g},201.

II. 0^{g},3087 (cendres déduites) ont donné : acide carbonique 0^{g},580, eau 0^{g},179.

III. $0^g,296$ (cendres déduites) ont donné : acide carbonique $0^g,566$, eau $0^g,164$.

I. $0^g,1653$ ont donné : azote, à 0° et $0^m,76$, 24,6 cent. cubes = $0^g,0313$.

II. $0^g,1586$ ont donné : azote, à 0° et $0^m,76$, 23,6 cent. cubes = $0^g,030$.

	I.	II.	III.	Moyenne.
Carbone....	0,520	0,520	0,529	0,523
Hydrogène..	0,070	0,064	0,062	0,065
Azote......	0,189	0,189	0,189	0,189
Oxigène....	0,221	0,227	0,220	0,223

Ces analyses indiquent que le gluten, préparé par le carbonate d'ammoniaque, diffère sensiblement du gluten brut et du gluten soluble dans l'alcool ; il contient plus d'azote et moins de carbone.

§ IV. *Albumine végétale du froment.*

Le gluten n'est pas la seule substance azotée qui se trouve dans le froment ; l'eau qui a servi au lavage, pour préparer le gluten brut, tient en dissolution une matière coagulable par la chaleur, et que l'on désigne par le nom d'albumine végétale. Cette albumine n'est pas particulière à la farine de froment ; on la retrouve dans les autres céréales, et il est vraisemblable que c'est en grande partie à cette substance que la plupart des alimens végétaux doivent leur faculté nutritive.

Pour obtenir l'albumine végétale, j'ai réuni les eaux de lavage qui la contenaient. Après avoir laissé déposer la fécule, on a décanté ; et la liqueur mucilagineuse a été

portée à l'ébullition. La coagulation de l'albumine a lieu vers 80° centig. Ainsi coagulée, l'albumine ressemble au blanc d'œuf, elle est blanche ; mais en la desséchant elle prend une couleur brune. La dessiccation a été achevée dans le vide sec.

1 gr. d'albumine sèche a laissé $0^g,010$ de cendres.

I. $0^g,2768$ (cendres déduites) ont donné : acide carbonique $0^g,527$, eau $0^g,171$.

II. $0^g,2328$ (cendres déduites) ont donné : acide carbonique $0^g,444$, eau $0^g,141$.

I. $0^g,138$ ont donné : azote, à 0° et $0^m,76$, 20,6 cent. cubes = $0^g,026$ = 0,188.

II. $0^g,183$ ont donné : azote, à 0° et $0^m,76$, 25,9 cent. cubes = $0^g,033$ = 0,180. Moyenne, 0,184.

	I.	II.
Carbone	0,526	0,527
Hydrogène	0,069	0,070
Azote.........	0,184	0,184
Oxigène	0,221	0,219

Cette composition est remarquable en ce qu'elle est identique avec celle du gluten pur.

Dans le tableau suivant, j'ai rapproché les résultats moyens des analyses précédentes.

	Gluten brut.	Gluten soluble dans l'alcool.	Gluten pur.	Albumine végétale.
Carbone	0,535	0,542	0,523	0,527
Hydrogène ..	0,070	0,075	0,065	0,069
A[illegible] . .	0,150	0,139	0,189	0,184
[illegible]	0,245	0,244	0,223	0,220

Pour évaluer le gluten brut d'une farine, en partant de la quantité d'azote qui s'y trouve, on voit qu'il faudra diviser le poids de l'azote par 0,15.

Une farine du froment à barbes et balles violettes, cultivé en Alsace, contenant par exemple 0,026 d'azote, on trouve que cette quantité d'azote équivaut à 0,173 de gluten brut.

En procédant ainsi, on commet à la vérité une légère erreur, qui provient de ce qu'une partie de l'azote dosé dans la farine appartient réellement à l'albumine végétale. Or, comme il entre dans cette albumine 0,184 d'azote et non pas 0,150, il s'en suit que le poids du gluten brut calculé est un peu trop fort; mais cet excès doit être très faible, parce que l'albumine végétale n'entre que pour une petite proportion dans la farine de froment.

Si, au contraire, on adopte pour gluten le principe azoté obtenu par le carbonate d'ammoniaque, il faudra diviser l'azote de la farine par 0,189, et dans ce cas l'analogie de composition qui existe entre le gluten pur et l'albumine végétale donnerait plus de rigueur aux résultats. Dans l'exemple précédent, on trouverait que la farine contient 0,137 de gluten et d'albumine végétale. Je préfère cependant transformer l'azote en gluten brut; d'abord, parce que c'est jusqu'à présent le principe azoté que l'on a dosé dans la farine, parce qu'il n'est pas suffisamment établi que le gluten pur et l'albumine végétale soient les seules matières azotées du froment.

Pour juger du degré de confiance que peut inspirer le dosage du gluten brut par l'azote, je l'ai appliqué à l'examen d'une farine qui, en même temps, a été soumise à l'analyse mécanique.

1 gramme de farine d'un froment des environs de Paris a donné : azote, à 0° et 0^{m},76, 17,1 centim. cubes = 0^{g},0216.

Cette quantité d'azote répond à 0,144 de gluten brut.

100 grammes de la même farine ont donné, par le lavage, 28^{gr},72 de gluten humide.

L'amidon délayé dans l'eau a été passé au tamis, on a encore recueilli, par ce moyen, 0^{gr},40 de gluten humide; total, 29^{gr},12.

Les 29^{gr},12 de gluten ont exigé cinq heures de bain-marie pour les dessécher au point de pouvoir être pulvérisés. Ainsi desséché, le gluten a pesé 9^{gr},90.

1 gramme de gluten, réduit en poudre, a été placé pendant 48 heures dans le vide sec, il s'est dissipé 0^{gr},072 d'eau. Par conséquent les 29^{gr},12 de gluten humide représentaient 9^{gr},19 de gluten brut absolument sec.

En définitive, on voit que l'analyse mécanique indique seulement 9,2 p. 100 de gluten brut dans la farine examinée, tandis que le dosage de l'azote en signale 14,4. Il s'agit maintenant de rechercher la cause de cette différence.

Dans l'analyse mécanique, l'albumine végétale soluble a été perdue; mais cette perte peut tout au plus être portée à 1. Il faut donc qu'il y ait eu du gluten entraîné par le lavage et qui devait se trouver dans l'amidon; j'ai été conduit par conséquent à rechercher l'azote dans l'amidon; et comme l'azote, en admettant que l'amidon en contînt, devait s'y trouver en quantité assez faible, j'ai pris toutes les précautions exigées pour le doser exactement. Ainsi, après avoir fait le vide dans le tube à comb ... 'ai donné lieu à un dégagement abondant de g ... ıique ; puis j'ai fait le vide de nouveau.

1 gr. d'amidon a donné, azote, à 0° et 0m,76, 4,7 centim. cub. $=0^{gr},006=0,040$ de gluten sec.

Comme les 100 grammes de farine ont fourni 85gr 1 d'amidon (séché à l'air), on trouve que le gluten sec contenu dans cet amidon, s'élève à... 3,40

Gluten sec obtenu directement.. 9,2

12,60

La différence à 14,4, poids du gluten, calculé par l'azote, est ainsi réduite à 1,8. Cette perte doit être en partie attribuée à l'albumine végétale soluble; je dis en partie, parce que j'ai constaté que la farine examinée ne renferme pas plus de 1 pour 100 d'albumine soluble, de sorte qu'il y a toujours une perte de 0,8 qui reste inexpliquée. Peut-être faut-il l'attribuer à une matière azotée, soluble dans l'eau, mais qui n'est pas coagulable par la chaleur.

Il résulte de cette expérience comparative que, par l'analyse mécanique d'une farine, on ne dose pas exactement le gluten brut, et qu'une partie très notable des principes azotés du froment est entraînée avec l'amidon.

C'est, au reste, ce qui avait déjà été reconnu, pour un cas particulier, par M. Rodriguez, dans une suite d'expériences qu'il a faites sur les farines, à l'invitation de M. Gay-Lussac (1).

M. Rodriguez a vu que si l'on fait une pâte avec un mélange d'amidon et de farine de froment, on éprouve une perte très sensible en gluten pendant le lavage.

Une farine qui donnait 0,27 à 0,28 de gluten humide,

---

(1) Annales de Chimie et de Physique, t. LV, p. 55.

n'en fournissait plus que 0,093. lorsqu'on l'avait mélangée avec partie égale de fécule de pommes de terre, au lieu de 0,13 que l'on aurait dû obtenir ; dans cette circonstance, la perte de gluten a été d'environ $\frac{1}{2}$. Ainsi, dans le cas particulier où il s'agirait d'évaluer le gluten d'une farine de froment falsifiée par une forte addition de fécule, l'analyse mécanique deviendrait tout-à-fait insuffisante, tandis que le dosage par l'azote conserverait toute sa rigueur ; car dans l'exemple que je cite, nul doute que le volume de l'azote recueilli de la farine mélangée de fécule, n'eût été précisément la moitié du volume retiré du même poids de farine non mélangée.

Dans l'examen des fromens dont je vais maintenant présenter les résultats, j'entends par gluten le gluten brut contenant 0,15 d'azote. Tous ces fromens ont été récoltés au Jardin des Plantes, et ils m'ont été remis par M. Adolphe Brongniart ; comme je l'ai déjà dit, la culture a lieu dans le même terrain. Cette circonstance est des plus heureuses, en ce qu'elle rend les résultats vraiment comparables, l'état du sol ayant, comme on sait, une influence décidée sur la quantité des principes azotés contenus dans les céréales.

Pour évaluer la farine, j'ai broyé le froment dans un mortier d'agathe, on tamisait ensuite à travers une gaze très fine ; le son était pesé et on avait la farine par différence. Pendant la mouture, on n'éprouvait aucune perte ; mais pendant le tamisage il y avait toujours une forte perte en farine.

Les fromens ont été séparés autant que possible de l [illegible] ur certaines espèces, cette séparation est d [illegible] adhère trop fortement au grain ; c'est à

cette difficulté qu'il faut attribuer la grande proportion de son trouvée dans certains blés ; du reste le son résultant de cette mouture au mortier avait l'aspect du son obtenu par le moulin.

Le froment qui a donné le plus de son est le froment d'hiver, il en contient 0,385 ; l'espèce qui en a donné le moins, 0,132, est le blé à barbes et balles violettes. C'est précisément ce blé qui est le plus riche en farine : il en renferme 0,868. Celui qui a donné la moindre proportion de farine, 0,615, est le froment d'hiver.

Avant de procéder à la recherche de l'azote dans les farines, on les a desséchées pendant 9 heures à la température de l'eau bouillante. La farine qui a perdu le plus à la dessiccation est celle du froment d'hiver, cette perte s'est élevée à 0,141. C'est l'épeautre petit qui a fourni la farine la moins humide, elle a perdu seulement 0,057.

La farine du froment d'hiver a été trouvée la plus riche en azote, elle en contient 0,050 ; la moins riche en azote est celle du froment du Cap, elle en renferme 0,031.

Je passe maintenant aux détails des expériences.

N° 1. *Triticum spelta rufa mutica.* Froment-Barel (semé en octobre) ; balle très épaisse ; le grain, débarrassé de sa balle, est mince et petit.

1^{gr},37 a donné : son, 0^{g},30, et 1,07 de farine grise un peu rude.

1,14 de farine pèse, après dessiccation, 1,04, eau 0,10.

de 0,50 de farine sèche on retire : azote, à 0°, et 0^{m},76, 17^{cc},05 = 0^{gr},0209 (1)

---

(1) Le volume de l'azote est toujours donné réduit à 0° et 0^{m},76.

N° 2. *Froment épeautre petit.* Grains moyens, farine très douce.

1^{gr},20 a donné : son 0,25 ; farine 0,95
0,95 de farine pèse, sèche, 0,895, eau 0,057
de 0,50 de farine, on retire : azote 16^{cc},6 = 0^{gr},021

N° 3. *Triticum monococcon major.* Epeautre grand (semé en février); balle très forte, beau grain, farine très rude.

1^{gr},33 ont donné : son 0,358, farine 0972
1,16 de farine pèse, sèche, 1,084, eau 076
de 0,50 de farine, on retire : azote 14^{cc},7 = 0^{gr},0188

N° 4. *Blé froment de la Mecque* (semé en octobre). Grains durs, longs, farine rude.

2^{gr} ont donné : son 0,64, farine 1,36
1,25 de farine sèche pèse 1,12, eau = 0,13
de 0,50 de farine, on retire : azote 16^{cc},6 = 0^{gr},0211

N° 5. *Blé froment à barbes et balles violettes* (semé en octobre); grains petits, bruns, secs, mal développés, farine rude.

2^{gr} ont donné : son 0,26, farine 1,74
1,36 de farine pèse, sèche, 1,23, eau = 0,13
de 0,50 de farine, on retire : azote 15^{cc},94 = 0^{gr},0202

N° 6. *Triticum hybernum.* Froment d'hiver (semé en novembre); balle épaisse, grains moyens, farine rude.

2^{gr} ont donné : son 0,77, farine 1,23
farine pèse, sèche, 0,97, eau 0,16
de [illegible] on retire : azote 15^{cc},8 = 0^{gr},020

N° 7. *Blé froment mouret ordinaire* (semé en octobre); beaux grains, rougeâtre, très sec, farine rude.

2gr ont donné : son 0,47, farine 1,53
1,27 de farine pèse, sèche, 1,16, eau = 0,11
de 0,50 de farine, on retire : azote 16cc,1 = 0gr0,204

N° 8. *Froment de Revel* (semé en octobre); grains jaunes, biens développés, farine très douce.

2gr ont donné : son 0,28, farine 1,72
1,25 de farine pèse, sèche, 1,12, eau 0,13
de 0,50 de farine, on retire : azote 13cc,05 = 0gr0,166

N° 9. *Blé rouge d'Egypte* (semé en octobre); grains minces, mal formés, farine jaune et rude.

2gr ont donné : son 0,30, farine 1,70
1,28 de farine pèse, sèche, 1,165, eau = 0,115
de 0,50 de farine, on retire : azote 14cc,8 = 0gr0188

N° 10. *Blé gros fusquet, à quatre rangs* (semé en octobre); grains durs, bien développés, farine rude.

2gr ont donné : son 0,30, farine 1,70
1,52 de farine pèse, sèche, 1,365, eau = 0,155.
de 0,50 de farine, on retire : azote 14cc,3 = 0gr018

N° 11. *Froment rouge du Roussillon* (semé en octobre), beau, rouge, analogue au blé de Revel; farine très douce.

2gr ont donné : son 0,32, farine 1,68
1,48 de farine pèse, sèche, 1,382, eau = 0,12
de 0,40 de farine, on retire : azote 12cc,8 = 0gr,0162

N° 12. *Blé froment, marcel large* (semé en octobre), beaux grains, farine douce.

2^{gr} ont donné : son 0,43, farine 1,57
1,43 de farine pèse, sèche, 1,28, eau 0,15
de 0,50 farine on retire : azote 13^{cc},2 = 0^{gr},0168

N° 13. *Blé froment de Dantzick* (semé en octobre), grains tendres, farine très douce.

2^{gr} ont donné : son 0,48, farine 1,52
1,36 de farine pèse, sèche, 1,25, eau 0,11
de 0,50 de farine, on retire : azote 15^{cc},5 = 0^{gr},0196

N° 14. *Froment du Nord* (semé en octobre); grains bien fournis, assez durs, farine rude.

2^{gr} ont donné : son 0,41, farine 1,59
1,50 de farine pèse, sèche, 1,40, eau 0,0191
de 0,50 de farine, on retire : azote 15^{cc},1 = 0^{gr},0191

N° 15. *Blé froment fin, rouge, du pays de Foix* (semé en octobre); tendre, bien développé, farine très douce.

2^{gr} ont donné : son 0,37, farine 1,63
1,51 de farine pèse, sèche, 1,37, eau 0,14
de 0,50 de farine, on retire : azote 15^{cc},6 = 0^{gr},0198

N° 16. *Blé-froment de Smyrne* (semé en octobre); beau, très blanc, dur, farine un peu rude.

2^{gr} ont donné : son 0,38, farine 1,62
1,50 de farine pèse, sèche, 1,37, eau = 0,142
de 0,50 de farine, on retire ; azote 13^{cc},7 = 0^{gr},0174

N° 17. *Blé de Philadelphie* (semé en mars); petit, mince, comme avorté, farine assez douce.

2^{gr} ont donné : son 0,28, farine 1,70
1,47 de farine pèse, sèche, 1,33, eau = 0,14
de 0,50 de farine, on retire : azote 18^{cc},4 = 0^{gr},0233

N° 18. *Triticum bengalense du Naypour* (semé en mars); grains très beaux, durs, blancs, farine assez douce.

2^{gr} ont donné : son 0,43 farine, 1,57
1,49 de farine pèse, sèche, 1,363, eau 0,127
de 0,50 de farine, on retire : azote 12^{cc},8 = 0,0162

N° 19. *Froment de Tangarok* (semé en mars); à barbes blanches, farine très blanche, très douce.

2^{gr} ont donné : son 0,47, farine 1,53
1,42 de farine pèse, sèche, 1,28, eau 0,14
de 0,40 de farine, on retire : azote 13^{cc},2 = 0,017

N° 20. *Froment corné d'Afrique*; grains petits, assez durs; farine très rude.

2^{gr} ont donné : son 0,49, farine 1,51
1,45 de farine pèse, sèche, 1,324, eau 0,136
de 0,50 de farine, on retire : azote 18^{cc},4 = 0^{gr},0233

N° 21. *Blé du Cap, différentes variétés*; grains jaunes, bien développés, farine très douce.

2^{gr} ont donné : son 0,38, farine 1,62
1,45 de farine pèse, sèche, 1,35, eau 0,10
de 0,50 de farine, on retire : azote 12^{cc},3 = 0^{gr}0156

N° 22. *Froment de Russie* (semé en mars); rugueux, dur, mal formé, farine assez douce.

2gr ont donné : son 0,36, farine 1,64
1,56 de farine pèse, sèche, 1,46, eau = 0,10
de 0,50 de farine, on retire : azote 14cc,8 = 0gr,0188

N° 23. *Blé carré de Sicile* (semé au printemps); petit, rouge, mal formé, farine rude.

2gr ont donné : son 0,39, farine 1,61
1,54 de farine pèse, sèche, 1,394, eau 0,146
de 0,50 de farine, on retire : azote 16cc,3 = 0gr,0214

N° 24. *Froment géant de Ste-Hélène*; très gros, dur, farine rude.

1gr,42 de arine pèse, sèche, 1,302, eau = 0,118
de 0,50 de farine, on retire : azote 14cc,3 = 0gr,0182

N° 25. *Froment de Subernac et des Pyrenées*; dur, bien formé, farine assez douce.

2gr ont donné : son 0,41, farine 1,59
1,46 de farine pèse, sèche, 1,31, eau 0,15.
de 0,50 de farine on retire : azote 13cc,2 = 0gr,0167.

J'ai résumé, dans un tableau, les résultats obtenus dans ce travail. En consultant ce tableau, on voit que dans les farines examinées, le gluten brut varie de 0,333 à 0,208. Cette richesse en gluten est très grande; elle provient, sans aucun doute, de ce que la culture a eu lieu dans un terrain très bien préparé; par une culture ordinaire, les mêmes espèces de froment donneraient certainement des farines bien moins chargées de gluten. Par exe[illegible] le blé à barbes violettes (n° 5) dont la farine re[illegible] de gluten donne, cultivé dans une bonne

terre à blé de l'Alsace, une farine qui n'en contient plus que 0,173.

Il a été établi, d'une manière générale, par M. Teissier, que la qualité du sol, l'abondance de son engrais, influent directement sur la proportion de matière végéto-animale qui entre dans les céréales. Depuis, les expériences de Hermbstœdt sont venues corroborer ce principe; ces expériences sont, à mon avis, trop importantes, elles ont d'ailleurs trop de rapport avec le sujet de ce Mémoire pour ne pas les rappeler ici (1).

Hermbstœdt répandit sur des surfaces égales de terrain, des poids égaux de différens engrais, puis il sema les mêmes quantités de froment. Il examina ensuite le contenu en gluten et en amidon dans le produit de chaque récolte.

100 parties de grain donnèrent par l'analyse mécanique :

	Gluten.	Amidon.
Dans le sol fumé par de l'urine d'homme (sèche)	35,1	39,3
Par du sang de bœuf desséché	34,2	41,3
Par des excrémens humains desséchés	33,1	41,4
Par du fumier de mouton	22,9	42,8
Par de la fiente de pigeon	12,2	63,2
Par du fumier de vache	12,0	62,3
Par de l'humus végétal	9,6	65,9
Dans le même sol non fumé	9,2	66,7

Si on en excepte le résultat fourni par la fiente de pigeon, on s'aperçoit aisément que les engrais les plus azotés ont donné les graines les plus abondantes en gluten.

Toutes les matières employées comme engrais sont

(1) Hermbstœdt, Annalen der Landwirthschaft, XXII, p. 1.

azotées, l'humus végétal lui-même contient de l'azote. On admet même, d'une manière générale, que les engrais les plus puissans sont ceux qui renferment le plus d'azote. Il convient cependant d'ajouter, qu'indépendamment de l'azote qu'elle doit toujours contenir, une matière organique, pour agir comme un engrais actif, doit se décomposer, se putréfier facilement; si la décomposition est lente, l'action sera peu intense, mais elle sera de longue durée, les os, la corne, les rognures de cuir, sont des engrais qui se comportent de cette manière; si au contraire la décomposition est prompte, l'action de la matière organique sur la végétation sera donc plus énergique; mais cette action s'affaiblira rapidement : telle est, par exemple, la manière d'agir de l'urine.

Quand on réfléchit sur les produits prochains de la putréfaction des substances organiques azotées, destinées à former un engrais, on est porté à y voir dominer les sels ammoniacaux. Polydore Boullay a déjà signalé l'ulmate d'ammoniaque comme un élément constant du fumier. Il n'y a rien d'ailleurs de contraire aux idées reçues, à admettre que les acides organiques qui contiennent du carbone, de l'hydrogène et de l'oxigène, puissent, en s'unissant à l'ammoniaque, devenir l'origine des sucs nourriciers qui sont puisés dans le sol par les racines. Il est d'ailleurs des faits agricoles qui prouvent que les sels ammoniacaux peuvent, dans certains cas, être considérés comme des engrais puissans.

Dans la culture de la Flandre, on sait que l'urine putréfiée est employée comme engrais avec le plus grand succ[illegible] putréfaction de l'urine, il se forme en

abondance, et pour ainsi dire exclusivement, des sels à base d'ammoniaque ; car sous l'action de la chaleur et de l'humidité, l'urée, qui est la matière azotée qui domine dans l'urine, se transforme en carbonate d'ammoniaque.

Sur la côte du Pérou, le sol, qui est par lui-même d'une stérilité remarquable, est rendu fertile au moyen d'un engrais, nommé guano, que l'on exploite dans plusieurs îlots de la mer du Sud. Dans un terrain composé uniquement de sable blanc et d'argile, il suffit d'ajouter une faible quantité de guano, pour pouvoir y récolter les plus riches moissons de maïs. Le sol ainsi préparé ne renferme aucune autre matière organique que le guano ; et cet engrais, qui communique à une terre stérile une fécondité si étonnante, est composé

d'urate d'ammoniaque,
d'oxalate d'ammoniaque,
de phosphate d'ammoniaque,
de carbonate d'ammoniaque,
et de quelques sels terreux.

Une conséquence qui découle de l'influence reconnue des engrais sur la proportion de matière azotée dans les végétaux, c'est que leur faculté nutritive, qui, comme on l'admet assez généralement, dépend de cette matière animalisée, doit varier pour une même plante, selon qu'elle aura été cultivée dans tel ou tel terrain. C'est dans cette influence du sol qu'il faut chercher la cause des différences que l'on remarque dans les nombres qui expriment la valeur nutritive relative des substances alimentaires végétales ; j'aurai, au reste, l'occasion de reve-

... dans la suite de mes recherches sur ... des fourrages.

... froment, nous voyons que cette influence ... est telle, qu'elle peut faire varier les proporti... du gluten dans une farine, dans un rapport qui app... de 1 à 4. Or, comme c'est à la présence de ce pri... cipe que les farines des céréales doivent, du moins ... grande partie, leur propriété alimentaire, on comp... l'importance qu'il y a à le doser exactement.

Le contenu d'une farine, en gluten sec exprimé ... millièmes, pourrait en représenter le titre.

Le titre de la farine de blé à barbes violettes cultivé en Alsace serait de........................ 0,1...
Celui de la farine du même blé cultivé au Jardin des Plantes serait........................ 0,26...
Enfin le titre de la farine du froment d'hiver serait représenté par........................ 0,33...

Note sur l'Action du Protoxide de Fer sur l... Deutoxide de Cuivre, à l'état d'hydrates;

Par M. A. Levol.

Quand on précipite un mélange de sels de protoxid... de fer et de deutoxide de cuivre, par les alcalis, on o... serve une réaction curieuse et qui paraît, au premi... aperçu, en opposition avec des phénomènes du mên... ... rappellerai sommairement.

On sait que les per-sels de fer, sont ramenés au minimum par le protochlorure de cuivre, tandis que le protosulfate de fer ne produit rien de semblable avec les sels de cuivre, du moins avec le sulfate, car il est même isomorphe avec ce sel; ainsi, d'après ce fait, il semblerait que l'on dût, par analogie, attribuer au protoxide de cuivre, une affinité pour l'oxigène supérieure à celle du protoxide de fer, mais les nouveaux faits que je vais citer prouveront que cette conséquence ne serait point rigoureuse et que, ainsi qu'on le remarque d'ailleurs dans un grand nombre d'autres cas, l'état dans lequel se trouvent les corps et les conditions dans lesquelles ils sont placés, modifient singulièrement leurs affinités : en voici un nouvel exemple.

Si l'on mêle ensemble du sulfate de cuivre et du sulfate de fer au minimum, dissous dans l'eau, aucune action chimique, comme on sait, n'aura lieu, et par conséquent les deux oxides resteront en présence à l'état de dissolution, c'est-à-dire en apparence le plus favorable à une réaction, sans que néanmoins l'un réagisse sur l'autre; mais vient-on à les précipiter par un alcali, il n'en est plus ainsi, et l'expérience prouve que l'on obtient alors du peroxide de fer et du protoxide de cuivre au lieu des oxides qui existaient dans les deux sels; le fer donc s'est suroxidé aux dépens du deutoxide de cuivre.

L'affinité des deux oxides pour l'acide sulfurique, l'impossibilité de la formation d'un sulfate de cuivre au minimum et même de l'existence du protoxide de cuivre en présence de l'acide sulfurique, sont autant de causes

sans doute qui s'opposent à la réaction des oxides dans les deux sulfates.

Maintenant, si l'on cherche théoriquement quelles doivent être les proportions réagissantes entre ces deux oxides précipités, il ne sera pas difficile de conclure de ce qui précède, qu'ils doivent réagir ainsi qu'il suit :

$$(Cu\ O)^2 + (Fe\ O)^2 = Cu^2\ O + Fe^2\ O^3.$$

L'expérience confirme très nettement l'existence d'une semblable réaction. En effet, si l'on verse de l'ammoniaque en excès dans un mélange, atome à atome, des deux sels, renfermé dans un flacon bouchant hermétiquement, en agitant, on aura un précipité formé de peroxide de fer retenant à peine quelques traces de cuivre et une liqueur incolore, mais susceptible de se colorer immédiatement en bleu, au contact de l'air : c'est une dissolution ammoniacale de protoxide de cuivre (1).

Si l'on fait l'expérience, en mettant les sels dans le flacon, dans les proportions nécessaires, pour avoir en dissolution $(Cu\ O)^3 + (Fe\ O)^2$, tout le fer sera encore précipité à l'état de peroxide, mais la liqueur contiendra

(1) On conçoit que, pratiquement, il est assez difficile de réaliser ces conditions jusqu'à la dernière rigueur; cependant j'y suis presque constamment parvenu en opérant avec du fil de fer pesé à des balances d'essai, dissous dans le flacon même, où j'ajoutai ensuite la quantité équivalente de sulfate de cuivre cristallisé, pur, exempt d'eau d'interposition, et pesé avec la même exactitude que le fer.

...is servi des poids d'atomes exprimés dans les tables de

]

alors $Cu^2\ O + Cu\ O$; donc elle sera bleue, hors du contact de l'air.

Enfin, en faisant une troisième expérience, avec une dissolution où les deux oxides se trouvaient dans le rapport suivant : $(Cu\ O)^2 + (Fe\ O)^3$, j'eus, ainsi que je m'y attendais, une liqueur incolore contenant, tout à la fois, du fer et du cuivre au minimum; à l'air, par conséquent elle donnait une liqueur bleue et un précipité ocreux, de peroxide de fer.

Je conclus de ce qui précède :

1° Que, dans l'emploi de l'ammoniaque, comme réactif, il peut arriver que la présence du cuivre, même en très grande quantité, échappe complétement, si la même liqueur renferme un sel de fer au minimum et que, par contre-coup, ce dernier soit cru, en entier ou en partie, au maximum; il n'est même pas nécessaire pour cela d'opérer en vase clos, si le fer domine; parce que, une fois solidifiée, la pellicule d'oxide formée à la partie supérieure de la liqueur, préserve le reste d'une oxidation ultérieure. Ainsi, dans une analyse simplement qualitative, pour reconnaître le cuivre en présence du fer par ce réactif, il est donc aussi indispensable de peroxider préalablement le fer que dans l'analyse quantitative elle-même, où on le fait toujours, tant pour le doser au maximum, que parce que l'ammoniaque dissout le protoxide.

2° Que le nickel, n'ayant qu'un oxide salifiable, ne pouvant par conséquent point donner lieu à la même réaction, et n'étant pas non plus réduit, il en résulte un nouveau moyen de le distinguer, à l'état de sel double ammoniacal, des sels de cuivre analogues; pour cela, il

suffit d'y verser en excès un sel de fer au minimum qui décolore immédiatement le sel de cuivre et non le sel de nickel, en opérant à l'abri du contact de l'air.

Un fait qui me paraît assez remarquable dans ces sortes de réactions, c'est que lorsqu'on n'emploie pas un excès d'ammoniaque capable de dissoudre tout le protoxide de cuivre formé, ce qui reste mêlé au peroxide de de fer lui donne une belle teinte pourprée; il paraîtrait donc que ce protoxide se précipite à l'état anhydre, à moins que la chaleur produite par l'addition de l'ammoniaque ne soit suffisante pour le déshydrater; cependant je n'ai observé rien de semblable avec la potasse. J'ajouterai que, du reste, cet alcali, substitué à l'ammoniaque, ne change rien au résultat, et si j'ai employé de préférence l'ammoniaque dans les expériences citées plus haut, c'est que les oxides de fer et de cuivre au minimum y étant solubles, on conçoit que j'avais ainsi un moyen commode pour étudier la réaction produite.

Nota. **L'article page 285 est aussi de M. Levol.**

Sur les Acides Pinique et Sylvique, et sur le Camphoryle;

Par M. Aug. Laurent.

Dans un Mémoire que j'ai publié dans ces Annales sur l'acide camphorique, j'ai annoncé que les acides pinique et ne pouvaient pas être représentés comme des o: ie. J'ai fait voir comment ma théorie

m'avait conduit à supposer que le radical $C^{80}H^{64}$, qui leur a donné naissance, avait dû perdre deux équivalens d'hydrogène et gagner, non deux équivalens, mais bien quatre d'oxigène.

Ici, comme dans la série du camphogène, mes hypothèses renversaient une des séries les plus naturelles et les plus conformes aux idées généralement reçues dans la chimie organique. On avait en effet, désignant $C^{40}H^{32}$ par R, et $C^{80}H^{64}$ par R',

R	thérébène,
$R^2 + O^2$	euphorbe, élémi,
$R^2 + O^4$	acides pinique et sylvique,
$R^2 + O^8$	vernis de Pasto,
$R + x\,Aq$	divers hydrates,
$R' + O^6$	asphaltène,
R'	pétrolène.

Cette série faisait voir que tous les corps qu'elle renferme provenaient simplement de l'oxidation ou de l'hydratation des radicaux.

Plein de confiance dans ma théorie, j'ai préparé et analysé les acides pinique et sylvique, et je suis parvenu aux résultats que j'avais prévus.

Acide sylvique.

J'ai préparé cet acide, en traitant la résine jaune de térébenthine par l'alcool froid, afin de dissoudre d'abord l'acide pinique; j'ai fait bouillir le résidu avec de l'alcool, et par le refroidissement, il s'est déposé de l'acide sylvique cristallisé en lamelles entremêlées de goutte-

lettes sirupeuses. Par l'alcool froid, je l'ai débarrassé en partie de ces dernières, puis je l'ai fait cristalliser à plusieurs reprises, jusqu'à ce que les lamelles devinssent tout-à-fait incolores, bien distinctes et sans mélange de matières étrangères. La forme des cristaux que j'ai obtenus ne s'accorde pas tout-à-fait avec la description qui en a été donnée par M. Unverdorben. D'après ce chimiste, ce sont des prismes rhomboïdaux terminés par quatre facettes. Ceux que j'avais étaient des lamelles groupées de manière qu'on ne pouvait voir que la moitié de chaque cristal qui paraissait être un rhombe très aigu, dont les bords sont ordinairement dentés en scie.

0,400 de cet acide sec brûlé par l'oxide de cuivre, m'ont donné :

I.	1,142 d'acide carbonique	renfermant	carbone	0,31577	78,940
	0,358 d'eau	»	hydrog.	0,03974	9,934
			oxigène	0,04449	11,126
				0,40000	100,000
	0,400 d'acide,				
II.	1,140 d'acide carbonique	renfermant	carbone	0,31521	78,80
	0,356 d'eau	»	hydrog.	0,03952	9,88
			oxigène	0,04327	11,32
				0,40000	100,00

Ces analyses donnent près d'un centième de carbone de moins que le calcul, j'ai pensé que cette différence provenait de l'eau retenue par l'acide. Pour le vérifier, j'ai chauffé 0gr,500 d'acide sylvique avec quatre grammes de litharge, le sel de plomb pesait 0,004 de moins que les matières employées. Cette perte correspond à 0,8 d'eau sur cent parties d'acide. Retranchant ces huit milliè[illegible] 'cide, on a la composition suivante :

		Calculé.	Trouvé. I.	II.
C^{40}....	1528,70	79,7	79,58	79,50
H^{30}....	187,30	9,7	9,91	9,90
O^{2}....	200,00	10,6	10,51	10,60
	1915,00	100,0	100,00	100,00

Acide pinique.

Cet acide a été préparé avec la térébenthine liquide, épaisse ; et il a été séparé par une évaporation spontanée d'une dissolution éthérée : il était en grains amorphes et incolores.

0,350 de cet acide ont donné par l'oxide de cuivre :

1,000 d'acide carbonique renfermant		carbone	0,27651
0,307 d'eau	»	hydrog.	0,03407
		oxigène	0,03942
			0,35006

Ce qui fait pour cent :

Carbone..........	79,13
Hydrogène........	9,73
Oxigène..........	11,14
	100,00

Sa formule est la même que celle de l'acide sylvique.

L'essence de térébenthine, en se transformant en acides pinique et sylvique, perd donc 2 atomes d'hydrogène et gagne en échange 1 atome d'oxigène pour former le radical dérivé C^{40} H^{30} O, qui renferme autant d'équivalens que le radical fondamental. Ce nouveau radical ab-

sorbe en même temps 1 atome d'oxigène pour devenir acide. La formule des acides pinique et sylvique doit donc être représentée ainsi :

$$C^{40} H^{30} O + O.$$

D'après le poids atomique trouvé par M. Rose, cette formule devrait être doublée. Mais M. Berzélius a fait observer que les sels, regardés comme neutres par M. H. Rose, ne sont probablement que des bi-sels, à cause de la difficulté qu'ont les acides faibles de saturer les bases fortes. M. Berzélius cite à l'appui de cette manière de voir le biborate de soude (borax), dont la réaction sur le tournesol est alcaline. J'ajouterai que j'ai fait un borate de potasse bien cristallisé qui renferme dix-huit fois plus d'oxigène dans l'acide que dans la base, et qui cependant bleuit encore le papier de tournesol.

En distillant la résine (le mélange d'acides pinique et sylvique) soit seule, soit avec la chaux, M. Fremy a obtenu trois produits différens, dont la composition se représente par celle des acides pinique et sylvique, regardés comme de l'essence de térébenthine oxigénée, moins de l'eau ou de l'acide carbonique. La relation de composition, trouvée par M. Fremy, entre la résine et ses produits pyrogénés ne peut plus exister, si l'essence de térébenthine en se résinifiant a perdu de l'hydrogène. Ayant voulu préparer la résinéine pour l'analyser, j'ai distillé 10 grammes d'acide sylvique cristallisé ; il s'est dégagé, dans le commencement, des traces d'eau, puis un produit liquide très épais, qui s'est solidifié en une masse semblable à la colophan[illegible] [illegible]endant un peu plus molle : dans la cornue il n'[illegible] [illegible]e trace de charbon. Le produit distillé

n'avait aucune des propriétés de la résinéine. Je l'ai soumis à une nouvelle distillation, et le produit était encore semblable au premier. Traité par une dissolution faible de potasse caustique, il s'y est complétement dissous, sans laisser la plus légère apparence de matières huileuses ou insolubles. Traité par l'alcool bouillant, il a donné, par le refroidissement, des lamelles d'acide sylvique accompagnées de gouttelettes sirupeuses.

Camphoryle.

Sous ce nom, je désigne un des produits de la distillation du camphorate de chaux. Comme il me paraît digne d'attention, j'en donne l'analyse et les principales propriétés. Je ne prétends nullement donner ma manière de voir à son égard comme l'expression de la vérité, mais seulement comme la traduction de mes résultats, lesquels méritent un nouvel examen, parce que je n'ai pas la certitude d'avoir opéré sur une matière pure.

Pour le préparer, j'ai distillé du camphorate de chaux sec; il s'est dégagé de l'eau et une huile légèrement brune. Le résidu qui était dans la cornue renfermait du carbonate de chaux entièrement noir comme du charbon : dans le col de la cornue, il était resté une matière brune et épaisse.

J'ai desséché l'huile par le chlorure de calcium, puis je l'ai distillée en recueillant à part la première moitié dont le point d'ébullition était de 170 à 180°. C'est ce produit qui constitue le corps que je nomme camphoryle.

Il est huileux, très fluide, incolore, insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool, et surtout dans l'éther.

Il est volatil sans décomposition ; il ne se combine ni avec les acides, ni avec les bases : l'acide nitrique l'attaque avec dégagement de vapeurs rouges ; son odeur est très forte et caractéristique, elle rappelle au plus haut degré celle du pouliot.

0,318 de camphoryle ont donné à l'analyse :

0,920 d'acide carbonique renfermant		carbone	0,25440
0,288 d'eau	»	hydrog.	0,03097
		oxigène	0,03263
			0,31800

Ce qui conduit à la formule suivante :

		Calculé.	Trouvé.
C^{10}........	382,18	80,3	80,0
H^{7}........	43,68	9,4	9,7
$O^{1/2}$.......	50,00	10,5	10,3
	475,86	100,0	100,0

En la doublant, on aurait C^{20} H^{14} O qui serait le radical que j'ai supposé exister dans l'acide camphorique : C^{20} H^{14} $O + O^{2}$. Si telle est la composition du camphoryle, elle ne suffit pas pour expliquer ce qui se passe dans la distillation du camphorate de chaux, car il se forme :

1° de l'eau,
2° du carbonate de chaux,
3° un dépôt de charbon,
4° une matière solide volatile,
5° du camphoryle,
6° une ou plusieurs huiles moins volatiles que le

P

Je donne un tableau des nouveaux composés qui ont été découverts depuis la publication de mon Mémoire sur l'acide camphorique, composés qui appartiennent encore à la série $C^5 H^4$; on y verra disparaître cette singulière anomalie qui faisait regarder

$R' + O^2$ comme un corps neutre,
$R' + O^4$ comme un corps acide,
$R' + O^6$ comme un corps neutre,
$R' + O^8$ comme un corps neutre,

quoique les deux derniers fussent plus oxidés que le second.

Pétrolène..............	$C^{80} H^{64}$
Elemi..................	
Euphorbe...............	$C^{80} H^{62} O + H^2 O$
Résine de la *cera de palma*	
Asphaltène.............	$C^{80} H^{58} O^3 + H^6 O^5$
Térébène...............	$C^{40} H^{32}$
Cajoupouti cristallisé....	$C^{40} H^{32} + H^4 O^2$
Acides pinique et sylvique	$C^{40} H^{30} O + O$
Vernis de Pasto.........	$C^{40} H^{28} O^2 + H^4 O^2$
Essence de genièvre......	$C^{20} H^{16}$
Essence moins volatile....	$C^{20} H^{16}$
Hydrate d'essence cristall.	$C^{20} H^{16} + H^4 O^2$
Camphoryle............	$C^{20} H^{14} O$

Je le répète, et avec plus de conviction que jamais, il n'y a pas d'acides, d'oxides, ou de chlorures d'hydrogène carboné. L'éther n'est pas un oxide de $C^8 H^{10}$; l'éther hydrochlorique n'est pas un chlorure de $C^8 H^{10}$. Il n'y

a pas de chlorure ou d'oxide d'aldehydène, et encore moins d'hydrochlorates de chlorures d'hydrogène carboné. Et si, dans les Mémoires que j'ai publiés, on peut cependant trouver une preuve de l'existence d'un hydrochlorate de chlorure, cette preuve disparaîtra.

Si j'avais conservé l'espérance que mes travaux pourront, un jour, m'ouvrir la porte d'un laboratoire, j'aurais pu donner plus d'une preuve de ce que j'avance.

Observations sur l'Extrait inséré dans le cahier de mars des Annales de Chimie et de Physique concernant l'Acide Oxalhydrique;

PAR R. T. GUÉRIN-VARRY.

M. Erdmann, après avoir fait l'histoire des travaux entrepris jusqu'à ce jour sur l'acide malique artificiel de Schéele, ajoute, page 255 : *Il sembla d'abord que le travail de M. Guérin allait éclairer tout-à-fait cet objet; mais malheureusement il manque de la circonspection nécessaire, et M. Guérin ne s'est pas même aperçu que la préparation de son acide se trouve en contradiction avec les propriétés qu'il lui attribue. Car, d'un côté, la préparation de cet acide est basée sur la solubilité dans l'eau de son sel de chaux, tandis que de l'autre ce sel est décrit plus tard comme y étant très peu soluble.*

Le chimiste allemand avance que l'acide oxalhydrique q[illegible] ne *peut* être que de l'acide tartrique, et

que le bioxalhydrate d'ammoniaque n'est autre chose que du bitartrate de cette base.

Je ferai d'abord remarquer, qu'avant de publier que les résultats auxquels je suis arrivé, sont faux, M. Erdmann aurait dû prendre la peine de répéter les expériences qu'il attaque, telles que je les ai indiquées ; ce qui tend à prouver qu'il ne l'a pas fait, c'est qu'on lit à la page 265 de son travail : « Les cristaux d'acide oxalhydrique décrits par M. Guérin, ne *peuvent être* autre chose que des cristaux d'acide tartrique. »

Ces mots *ne peuvent être*, expriment le doute et non pas la certitude, et montrent que ce chimiste ne s'est pas assuré par l'expérience de ce qu'il avance. D'après cela, quelle confiance peut-on avoir dans ses assertions?

Quoi qu'il en soit, il me suffira, pour faire ressortir les erreurs commises par M. Erdmann, de rapporter quelques passages de son travail et quelques uns de mon Mémoire inséré dans le tom. LII des Annales de Physique et de Chimie ; de cette manière le lecteur pourra juger lequel des deux, du chimiste allemand ou du chimiste français, a manqué de circonspection.

Je commence par répondre à M. Erdmann, que le peu de solubilité de l'oxalhydrate de chaux est loin d'empêcher de préparer l'acide oxalhydrique par le procédé que j'indique, c'est-à-dire en saturant la liqueur avec de l'ammoniaque, et en précipitant l'acide oxalique qui se forme en petite quantité, par le nitrate de chaux.

Il est si facile de voir qu'il n'y a pas contradiction entre la préparation de l'acide oxalhydrique et ses propriétés, que je suis à concevoir comment M. Erdmann a pu élever une pareille objection.

Ce chimiste a trouvé qu'en abandonnant une solution aqueuse d'acide métatartrique pendant quelque temps à elle-même, elle se transforme peu à peu en véritable acide tartrique sans qu'on puisse apercevoir aucune autre réaction accessoire.

On lit, tom. LII, page 324 de mon Mémoire : *Cet acide* (l'acide oxalhydrique) *ayant été abandonné dans un flacon bouché à l'émeri, a laissé déposer au bout d'un mois des cristaux ayant une forme semblable à celle de l'acide oxalique. Ils diffèrent essentiellement de ce dernier acide par leurs autres propriétés, et jouissent de toutes celles de l'acide oxalhydrique.*

Plus bas on trouve à la même page : *Il précipite les eaux de chaux de strontiane et de baryte; ces précipités sont dissous dans un léger excès d'acide. Ce caractère lui est commun avec l'acide tartrique dont il est distingué, parce qu'il ne précipite pas comme ce dernier une dissolution concentrée de potasse ou d'un sel de cette base.*

Je me suis assuré tout récemment qu'il n'y avait pas de précipité avec ces réactifs et l'acide oxalhydrique, même au bout de 48 heures.

M. Erdmann a vu que l'acide métatartrique ne donne pas de précipité avec un sel de potasse; mais après un temps plus ou moins long, il commence à se séparer un dépôt de crème de tartre. Il ajoute que cette transformation n'est terminée qu'au bout de 24 à 36 heures, quand on fait usage de l'acide préparé avec le suc ordinaire.

L'acide oxalhydrique précipite le nitrate d'argent, tandis que d'après le chimiste allemand, l'acide métatartrique [illegible] ipite pas.

M. Erdmann a trouvé que l'acide saccharique, évaporé sous le récipient de la machine pneumatique, au dessus de l'acide sulfurique, a l'aspect d'un sirop incolore qui, par la continuation de la dessiccation dans le vide, se prend comme une masse semblable à de la gomme.

Quant à moi, j'ai observé dans les mêmes circonstances que l'acide oxalhydrique, loin de se prendre en une masse gommeuse, fournit des cristaux qui, dissous dans l'eau, ne précipitent ni la potasse, ni ses sels.

Le chimiste allemand regarde le bioxalhydrate d'ammoniaque comme un bitartrate du même alcali.

S'il fût venu à l'idée de M. Erdmann d'exposer le bioxalhydrate d'ammoniaque sur des charbons ardens, il se serait aperçu qu'il ne se développe pas l'odeur caractéristique que donnent les tartrates acides et l'acide tartrique, lorsqu'on les fait brûler au contact de l'air; et s'il eût répété la même expérience avec l'acide oxalhydrique, il se serait convaincu facilement que ce n'est pas de l'acide tartrique.

Enfin, l'oxalhydrate de plomb, chauffé avec l'acide nitrique, s'enflamme et détonne comme la poudre, caractère que n'offrent pas les tartrates.

Ce qui précède suffit, je pense, pour démontrer que l'acide oxalhydrique et les oxalhydrates ne sont pas, le premier de l'acide tartrique, et les autres des tartrates, comme l'a avancé trop légèrement M. Erdmann.

Les recherches du chimiste allemand se réduisent, il me semble, à avoir trouvé un acide qui se convertit facilement sous diverses influences en acide tartrique, et à avoir formé des tartrates qu'il a pris pour des métatartrates.

Jours	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Maxim.	Minim.	ÉTAT DU CIEL A MIDI.	VENTS A MIDI.
1	759,88	+18,0		759,94	+20,3		759,85	+20,4		760,26	+16,1		+20,9	+14,8	Couvert.	N. E
2	760,55	+15,4		760,08	+18,7		759,54	+20,8		759,98	+16,0		+21,3	+10,7	Serein.	N. E.
3	760,26	+18,0		759,64	+20,5		759,28	+21,1		759,10	+17,2		+21,9	+12,4	Serein.	N. E.
4	758,82	+19,6		758,26	+22,4		757,65	+25,4		758,33	+17,4		+24,2	+12,7	Serein.	N. E.
5	758,99	+15,2		758,79	+17,8		758,48	+17,6		758,21	+16,6		+18,6	+11,8	Couvert.	N. N. E.
6	758,79	+19,6		758,38	+21,2		758,12	+22,2		758,79	+18,2		+25,1	+11,1	Très nuageux.	N. O.
7	759,95	+16,9		759,80	+19,2		759,57	+21,1		759,82	+16,8		+22,0	+14,5	Couvert.	N.
8	760,52	+12,6		759,27	+18,7		758,25	+25,1		757,67	+20,5		+24,0	+10,7	Beau.	N. E.
9	757,20	+16,6		756,16	+19,8		7[illegible]6,92	+18,8		754,91	+16,5		+20,0	+13,0	Couvert.	E. N. E.
10	752,91	+19,6		751,44	+24,5		751,45	+25,2		751,60	+22,1		+26,9	+15,0	Très nuageux.	E. N. E.
11	751,89	+21,4		751,52	+26,4		750,98	+27,0		751,61	+19,4		+28,6	+15,7	Couvert.	S. S. O.
12	751,82	+17,2		751,94	+18,6		751,61	+22,4		752,28	+19,6		+22,7	+16,2	Couvert.	N. O.
13	752,30	+15,0		752,22	+21,4		751,65	+22,5		752,02	+18,5		+25,7	+12,8	Couvert.	N. O.
14	752,64	+20,8		752,79	+24,0		755,62	+24,0		755,32	+17,8		+25,0	+14,9	Très nuageux.	O. S. O.
15	756,62	+20,2		756,68	+19,8		755,56	+22,5		756,06	+16,2		+22,9	+16,5	Pluie.	O.
16	757,59	+18,5		757,56	+21,5		757,48	+20,6		758,52	+15,2		+22,0	+15,9	Nuageux.	N. O.
17	758,97	+18,1		758,48	+20,5		758,12	+21,6		757,54	+16,6		+22,8	+11,9	Nuageux.	O. N. O.
18	756,69	+19,7		756,93	+21,6		755,55	+19,2		755,41	+17,2		+25,2	+13,9	Très nuageux.	S. O.
19	754,90	+16,5		754,03	+18,6		755,22	+18,6		751,87	+17,0		+19,0	+14,9	Couvert.	S. O.
20	755,52	+17,8		755,88	+20,6		755,95	+20,9		754,85	+17,0		+21,6	+14,4	Très nuageux.	O. N. O.
21	755,52	+16,8		755,60	+15,5		754,91	+19,8		756,05	+15,1		+20,5	+14,0	Couvert.	O. N. O.
22	756,82	+17,1		756,91	+18,5		756,76	+20,2		757,96	+18,4		+20,9	+11,8	Couvert.	N. O.
23	758,28	+15,5		757,76	+20,1		756,98	+25,2		756,76	+20,9		+24,1	+12,5	Beau.	N. O.
24	757,86	+18,5		757,86	+21,5		757,73	+22,5		758,67	+17,6		+25,5	+14,5	Très nuageux.	O. N. O.
25	758,58	+16,5		758,17	+22,2		757,82	+22,4		758,39	+19,0		+24,1	+12,0	Très nuageux.	O. N. O.
26	759,26	+20,8		758,70	+25,8		758,12	+25,0		758,27	+20,2		+26,0	+15,4	Nuageux.	S. E.
27	757,50	+24,4		756,55	+25,8		755,09	+26,4		755,82	+20,2		+27,8	+14,1	Serein.	N. E.
28	752,20	+24,6		752,62	+26,8		752,99	+25,5		752,61	+20,4		+27,9	+16,4	Couvert.	O.
29	747,57	+21,0		746,20	+21,4		745,21	+20,6		747,22	+17,2		+22,2	+15,9	Couvert.	S. O.
30	749,65	+19,6		749,70	+18,5		749,24	+20,6		752,57	+15,2		+21,9	+12,9	Nuageux.	O. S. O.
31	755,48	+17,2		755,35	+19,7		755,08	+20,6		755,56	+16,1		+22,5	+12,0	Nuageux.	O.
1	758,76	+17,1		758,18	+20,5		757,78	+21,4		757,87	+17,7		+22,3	+12,5	Moyenne du 1er au 10.	Pluie en centimètres
2	754,69	+18,5		754,60	+21,5		754,17	+21,9		754,55	+17,4		+23,1	+14,5	Moyenne du 11 au 20.	Cour. 4,622
3	755,52	+19,2		755,04	+19,4		754,54	+20,4		755,24	+18,2		+23,8	+13,3	Moyenne du 21 au 31.	Terrasse. . . 4,327
	756,22	+18,5		755,91	+20,5		755,47	+21,2		755,87	+17,8		+23,1	+13,5	Moyennes du mois	+ 18,3

Recherches sur les Vibrations longitudinales;

PAR F. SAVART.

Les verges qui vibrent longitudinalement et qui sont libres par leurs deux extrémités, sont susceptibles, comme les colonnes d'air qui oscillent dans des tuyaux ouverts aux deux bouts, de produire des sons dont les nombres de vibrations suivent la série des nombres naturels 1, 2, 3, etc. Lorsqu'elles font entendre leur son fondamental, l'expérience montre que la moindre pression, exercée partout ailleurs qu'au milieu de leur longueur, arrête infailliblement leur mouvement : si c'est le deuxième son qu'on leur fait produire, on ne peut les toucher qu'en deux points situés à une distance de leurs extrémités égale au quart de leur longueur; si c'est le troisième son, toute pression exercée ailleurs qu'au milieu, et à une distance de leurs extrémités égale au sixième de leur longueur, suffit de même pour les empêcher d'osciller. En un mot, le mouvement dont elles sont le siége est analogue à celui des colonnes d'air qui résonnent dans des tubes ouverts aux deux bouts, et on ne peut les toucher qu'aux points où ces dernières présentent des plans nodaux, quel qu'en soit d'ailleurs le nombre. Enfin, pour les verges comme pour les colonnes d'air, les nombres des vibrations sont en raison inverse des longueurs des parties vibrantes. L'analogie est donc tellement frappante, qu'il est impossible de ne pas ad-

mettre que la nature et les conditions du mouvement oscillatoire sont les mêmes dans les deux cas.

Mais, d'un autre côté, si l'on répand une couche de sable fin et sec sur les faces d'une verge qui vibre longitudinalement, il y trace aussitôt un certain nombre de lignes nodales qui offrent ceci de particulier, que celles d'une face de la verge correspondent toujours à peu près au milieu des intervalles qui séparent celles de la face opposée; et le nombre de ces lignes est d'autant moindre, que les dimensions transversales des verges sont plus grandes, la longueur de celles-ci et la matière dont elles sont formées restant les mêmes (1).

Si les verges sont carrées ou bien cylindriques, il pourra arriver que les lignes de repos soient disposées en hélice, tournant tantôt de droite à gauche, tantôt de gauche à droite, d'un bout à l'autre des verges, ou bien tournant dans un sens pour l'une des moitiés de la longueur, et en sens contraire pour l'autre moitié (2).

Cette disposition alterne des lignes nodales n'existe pas seulement dans les corps qui sont alongés et qui vibrent dans le sens de leur plus grande dimension : on l'observe aussi dans les corps dont les trois dimensions sont entre elles dans un rapport quelconque, mais seulement pour celle de ces dimensions qui est parallèle à la direction du mouvement. Elle existe également dans

(1) Voyez *Annales de Chimie et de Physique*, t. XIV, p. 113, *Mémoire sur la Communication des Mouvemens Vibratoires entre les corps solides.*

(2) [Ann]*ales de Chimie et de Physique*, t. XXV, p. 12, *Mémoire sur les Corps solides, considérés en général.*

les bandes et les cordes tendues; dans les verges fixées par une ou par deux extrémités, dans les verges ébranlées en travers comme dans celles qui le sont longitudinalement (1).

La production de ces lignes de repos ne paraît susceptible d'être interprétée que de deux manières : ou bien elles sont une particularité inhérente aux vibrations longitudinales des corps solides, liée peut-être à leur structure intime ; ou bien elles appartiennent à une espèce particulière de vibrations, qui accompagne le mouvement longitudinal et qui est produite par lui.

Je me propose, dans la première partie de ce Mémoire, d'établir que cette dernière manière d'envisager le phénomène est la seule qui soit conforme à l'expérience, et de faire voir que les lignes que trace le sable, dans tous les cas de vibrations longitudinales, appartiennent à un mouvement normal, d'une nature particulière, et qui est produit par les contractions et les dilatations alternatives qui constituent le mouvement longitudinal.

Dans la seconde partie, l'existence et la nature de ce mouvement concomitant étant bien établies, nous en étudierons les particularités dans les verges rigides de diverses formes, ainsi que dans les bandes et les cordes tendues par des poids.

Enfin, la troisième partie traitera, premièrement de l'influence que l'écrouissage, le recuit, la tension, la structure intime, la température et le temps, exercent sur la disposition des lignes nodales du mouvement concomitant; deuxièmement, de la production des vibra-

(1) Même mémoire que ci-dessus.

tions longitudinales et de la force qu'elles développent par suite des contractions et des alongemens périodiques qui les caractérisent.

PREMIÈRE PARTIE.

De la nature du mouvement qui produit les lignes nodales que trace le sable dans le cas des vibrations longitudinales.

§ 1er. Des lois auxquelles sont soumis les systèmes nodaux des verges rigides et des bandes ou cordes tendues qui sont le siége de vibrations longitudinales. Preuves que ces lignes appartiennent à un mouvement concomitant des vibrations longitudinales.

Première loi. Les longueurs des parties vibrantes des verges à section rectangulaire restent constantes, quelle que soit la largeur de ces verges, pourvu que leur longueur et leur épaisseur soient invariables.

Deuxième loi. Ces longueurs sont proportionnelles à la racine carrée de l'épaisseur, lorsque la longueur des verges est la même ; et à la racine carrée du diamètre, lorsqu'il s'agit de cylindres.

Troisième loi. Elles sont proportionnelles à la racine carrée de la longueur, lorsque l'épaisseur ou le diamètre reste constant.

Ces lois ont été vérifiées sur un grand nombre de verges libres, par les deux bouts, formées de diverses substances de verre, de cuivre, de laiton, de fer et d'acier, travaillées avec soin, et dont les dimensions étaient très différentes. On peut en déduire cette conséquence importante, qu'il est à présumer que les lignes nodales [illegible] sable, lors des vibrations longitudinales,

appartiennent à un mouvement particulier, distinct des vibrations longitudinales, et de plus que ce mouvement est normal ou transversal à la longueur des verges ; car les lois qui précèdent sont justement celles auxquelles les longueurs des parties vibrantes devraient être soumises, si, le mouvement concomitant étant réellement transversal, il était assujéti à cette condition de rester isochrone à celui des vibrations longitudinales.

Ainsi, quant à la première loi, comme le nombre des vibrations d'une verge qui vibre normalement n'est point influencé par la largeur, et que celui des vibrations longitudinales n'est pas non plus influencé par la largeur, les longueurs des parties vibrantes doivent rester invariables, pour que l'unisson ne soit point altéré.

La seconde loi, qui consiste en ce que les longueurs des parties vibrantes sont proportionnelles à la racine carrée de l'épaisseur, s'explique également bien dans la même hypothèse ; car le nombre des vibrations longitudinales des verges n'étant point influencé par l'épaisseur, tandis que celui des vibrations transversales est au contraire proportionnel à l'épaisseur, il est clair, d'abord, qu'il faut, pour que ce dernier mouvement reste isochrone au premier, que les longueurs des parties vibrantes s'accroissent, quand l'épaisseur augmente par exemple ; et, comme d'un autre côté, dans le cas des vibrations transversales, les longueurs des parties vibrantes sont comme les carrés renversés des longueurs des verges, il faut de plus que les longueurs des parties vibrantes deviennent proportionnelles à la racine carrée de l'épaisseur.

Enfin la troisième loi, qui consiste en ce que les lon-

gueurs des parties vibrantes sont proportionnelles à la racine carrée de la longueur des verges, est, toujours dans la même hypothèse, une conséquence de ce que les nombres des vibrations longitudinales sont en raison inverse de la simple longueur, tandis que ceux des vibrations transversales sont comme les carrés renversés des longueurs. Il résulte évidemment de ces deux lois, que si la longueur augmente, par exemple, le nombre des vibrations longitudinales diminuera, et que les deux mouvemens ne pourront rester isochrones qu'à la condition que les parties vibrantes s'alongeront, et justement dans le rapport de la racine carrée de la longueur de la verge.

Il semble donc, comme nous le disions tout à l'heure, qu'on puisse conclure de ces lois, que les lignes tracées par le sable, dans le cas des vibrations longitudinales, appartiennent à un mouvement concomitant, et de plus, que ce mouvement est normal, puisque les longueurs des parties vibrantes suivent les lois de ce dernier genre de mouvement.

Cette induction paraît d'autant plus fondée, que les lois qui régissent les longueurs des parties vibrantes des bandes et des cordes tendues qui vibrent longitudinalement, sont aussi telles qu'elles devraient être, si les lignes de repos dépendaient d'un mouvement concomitant, et qui serait transversal. Ainsi ces longueurs sont proportionnelles à la simple longueur des bandes ou des cordes tendues, et à la racine carrée de la tension. Or, si l'on fait attention, d'une part, que le nombre des

gitudinales n'est pas influencé par la ten-

e que, comme pour les verges, les deux

mouvemens paraissent assujétis à la condition de rester toujours isochrones, on verra de suite que si la tension augmente, par exemple, ce qui devrait rendre le nombre des vibrations transversales plus grand, et justement dans le rapport de la racine carrée de la tension, il faudra, pour que l'unisson subsiste, que les longueurs des parties vibrantes deviennent aussi proportionnelles à la racine carrée de la tension. De même si la longueur de la bande ou de la corde varie, comme les nombres des vibrations transversales sont en raison inverse de la longueur, et qu'il en est de même des vibrations longitudinales, la condition de l'isochronisme des deux mouvemens sera remplie lorsque les longueurs des parties vibrantes seront proportionnelles à celles des bandes ou des cordes.

Pour constater par l'expérience la réalité de ces lois, il faut employer des fils de métal d'un très petit diamètre, ou des bandes très minces et, de plus, d'une longueur au moins de deux à trois mètres; car les intervalles des nœuds de vibration étant toujours peu considérables, relativement à la longueur totale des bandes ou des fils, leur rigidité propre entrerait pour quelque chose dans le phénomène, et les longueurs des parties vibrantes seraient plus grandes que les lois ne l'indiquent.

D'après ce qui précède, s'il pouvait rester encore quelque incertitude sur la nature des lignes nodales que présentent les corps qui vibrent longitudinalement, les expériences suivantes les feraient sans doute disparaître entièrement.

Si l'on marque, sur une verge qui vibre longitudina-

lement, la position occupée par les lignes nodales, et qu'à l'aide d'un archet, on fasse ensuite vibrer cette verge transversalement, en faisant en sorte que les longueurs des parties vibrantes soient égales à la distance qui sépare deux nœuds opposés et voisins lors du mouvement longitudinal, on trouve que le son est le même que celui que rend la verge lorsqu'elle vibre longitudinalement, ou que, s'il en diffère, c'est toujours d'une quantité très petite (1). Nous reviendrons plus loin sur les causes de cette différence. Quant aux bandes ou cordes tendues, on trouve de même que l'intervalle qui sépare deux nœuds voisins, pris sur les arètes ou faces opposées de ces corps, rend toujours exactement le même son, en vibrant transversalement, que la corde ou la bande entière, lorsqu'elle vibre longitudinalement.

Soit maintenant AB, fig. 1re, pl. Ire, une cuve d'un mètre de longueur environ, remplie de mercure jusqu'en *nn*, et dont la paroi B soit percée d'un trou dans lequel glisse à frottement rude une verge *vv* de fer ou d'acier, à section rectangulaire, dont la tranche inférieure plonge d'une petite quantité dans le mercure, et dont le milieu corresponde à la paroi B. Si l'on ébranle la portion B*v* de cette verge, en la frottant avec un morceau de drap recouvert de poudre de colophane, elle entrera en vibration et elle produira le même son que si elle était plongée dans l'air; et, si l'on place la cuve dans une direction convenable, par rapport à la lumière, on apercevra à la

---

(1) [illegible] déjà fait cette observation dans mon *Mémoire sur les Vi[illegible]* [illegible]*ps solides, considérées en général*; *Annales de Chi*[illegible], t. XXV, p. 266.

surface du mercure, près des faces mêmes de la verge, une multitude de rides transversales, disposées comme figure 2e, et dont les points *n*, *n*... correspondront aux nœuds de vibration, non pas aux nœuds d'une seule face, mais aux nœuds des deux faces à la fois, ce qui indique, non seulement qu'il y a un mouvement normal, mais encore que les longueurs des parties vibrantes ne sont en réalité que la moitié de l'intervalle qui sépare deux nœuds d'une même face, comme on pouvait d'ailleurs le conclure de l'expérience précédente.

Il arrive souvent que des verges qui vibrent longitudinalement, présentent des lignes nodales disposées en espèce d'accolades, comme fig. 38, pl. II : au premier coup d'œil, il semble que l'existence de ces systèmes nodaux, qu'on observe particulièrement sur les verges qui sont larges et minces, ne puisse pas s'expliquer dans l'hypothèse que les lignes nodales des verges qui vibrent longitudinalement résultent d'inflexions transversales alternatives; mais en y réfléchissant, on reconnaît bientôt le contraire. En effet, ces systèmes nodaux sont exactement les mêmes que ceux qu'on observe dans le cas des vibrations tournantes des verges larges, vibrations qui ne diffèrent des vibrations normales ordinaires qu'en ce que les lignes nodales transversales s'y trouvent coupées perpendiculairement par une ligne longitudinale, fig. 35. Dans les cas de cette nature, le mouvement longitudinal s'accompagne donc encore d'un mouvement normal. Du reste, dans chaque moitié de la largeur, les lignes transversales d'une face correspondent toujours à peu près au milieu des intervalles qui séparent les lignes de la face opposée, comme s'il n'y avait point de nœud lon-

gitudinal ; et de plus, les lignes de l'une des moitiés de la largeur correspondent aussi à peu près au milieu des intervalles qui séparent celles de l'autre moitié. Voyez fig. 36, où les lignes pleines indiquent le système nodal de la face supérieure, et les lignes ponctuées celui de l'inférieure. Pour se convaincre que c'est bien un mouvement normal de cette espèce qui coexiste alors, il suffit de produire avec un archet, sur une verge qui affecte un système nodal ainsi disposé en accolades, lorsqu'elle vibre longitudinalement, un système nodal composé d'une ligne longitudinale, coupée rectangulairement par autant de lignes nodales qu'il y en a sur les deux faces de la verge lorsqu'elle vibre longitudinalement. Le son sera le même dans les deux cas, et les lignes de repos auront le même aspect et occuperont les mêmes positions.

Enfin, l'une des preuves les plus fortes qu'on puisse donner, que les lignes nodales des corps qui vibrent longitudinalement, ne sont pas inhérentes à ce genre de mouvement, c'est qu'on rencontre souvent des verges et des bandes où il ne s'en produit point du tout : les verges de glace sont fréquemment dans ce cas, ainsi que celles de métal qui ont été tirées à la filière : le sable dont on les recouvre n'y est animé d'aucun mouvement de translation, il ne fait que s'agiter sur lui-même en sautillant.

Il paraît donc bien positivement établi par l'expérience, premièrement, que les lignes nodales des corps qui sont le siége de vibrations longitudinales sont produites par un mouvement normal concomitant; deuxièmen[illegible] mouvement est isochrone au mouvement long[illegible] mement, que l'intervalle qui sépare

deux nœuds de ce mouvement concomitant est double de la longueur des parties vibrantes du mouvement transversal ordinaire, qui donnerait le même son.

§ II. Différences entre les vibrations transversales ordinaires et le mouvement normal concomitant des vibrations longitudinales. Nature de ce mouvement concomitant.

Comme on sait, les lignes nodales des verges ou des bandes qui vibrent transversalement se correspondent exactement sur les faces parallèles de ces corps : au contraire, les lignes nodales des verges qui vibrent longitudinalement sont inversement disposées sur les deux faces. De plus, dans le premier cas, le sable répandu sur une face horizontale d'une verge, y est évidemment projeté dans une direction normale, tandis que dans le second cas, il est lancé tangentiellement. Le mouvement concomitant des vibrations longitudinales n'est donc pas exactement de la même nature que le mouvement transversal ordinaire, quoique, d'ailleurs, il en suive les lois; et, quand on fait attention à la manière dont il est produit et entretenu, on conçoit qu'il doit en être ainsi. En effet, ces inflexions transversales sont certainement produites par les contractions longitudinales, par la même raison que, quand une verge est comprimée dans la direction de son axe, il arrive un moment où elle affecte tout à coup un plus ou moins grand nombre de courbures alternatives. Si ces inflexions étaient le résultat d'un choc unique, il est clair qu'après un certain temps, elles se reproduiraient de l'autre côté de l'axe ; mais il ne peut pas en être ainsi, dans le cas actuel, car à la contraction succède une dilatation longitudinale, et les inflexions ne

peuvent que s'effacer sans se reproduire de l'autre côté de l'axe. Le mouvement concomitant ne se composera donc que de demi-oscillations dont le nombre sera exactement le même que celui des vibrations longitudinales, et qui s'exécuteront toujours en sens contraire pour deux parties vibrantes quelconques prises à côté l'une de l'autre.

Si les choses se passent réellement ainsi, ces inflexions alternatives simultanées devront se faire dans un temps très court, beaucoup plus court que celui pendant lequel la verge se comprime, car elles ne surviendront qu'après que la compression aura duré un certain temps; de même que, quand une verge, dirigée verticalement, est chargée de poids de plus en plus forts, elle reste droite tant que les poids n'ont pas atteint une certaine limite au delà de laquelle elle s'infléchit tout-à-coup. Les inflexions résultantes des contractions longitudinales auront donc lieu comme par une espèce de choc excessivement brusque, et elles tendront à s'effacer avec la même vitesse. Ce mouvement présente ceci de remarquable que sa périodicité est invariablement déterminée par le mode même de l'ébranlement.

Mais, maintenant, comment concevoir qu'un mouvement transversal puisse produire le mouvement tangentiel du sable et surtout sa direction constamment opposée sur les faces parallèles des verges? Pour résoudre cette difficulté, il faut rechercher d'abord de quelle nature doivent être les mouvemens moléculaires d'une verge ou d'une bande pour que le sable qui la recouvre se me[illegible]gentiellement comme dans les vibrations longi[illegible]ensuite la nature de ce mouvement

étant déterminée, il faut rechercher s'il peut résulter des inflexions brusques et alternatives des verges.

Soit donc *a b* (*fig.* 3) un ruban extensible, de fil ou de toute autre matière, d'un mètre ou deux de longueur, tendu entre deux points fixes *a* et *b* ; soit *c* un autre point fixe ou chevalet. Si l'on produit un choc brusque au point *d*, milieu de *cb*, la partie *a c* sera instantanément alongée, les molécules qui la composent seront toutes animées d'un mouvement de transport dans le sens de l'alongement ; et si du sable fin et sec a été préalablement répandu sur cette partie *a c*, ses grains seront lancés tangentiellement à la face même du ruban et parallèlement à ses arêtes. A l'occasion d'un seul choc, ils pourront parcourir une étendue de plusieurs centimètres. En un mot, leur mouvement sera en tout semblable à celui qu'ils affectent sur une longue verge qui vibre longitudinalement.

Soit maintenant *a b* (*fig.* 4) un prisme rectangulaire formé de quelque substance compressible, de liége, de bois de travers, même bois de fil, appuyé contre un obstacle immobile *c d*. La face supérieure de ce prisme étant recouverte de sable, si l'on exerce un choc brusque en *e*, dans le sens de la flèche *e f*, le prisme se comprimera, les molécules qui le composent seront par conséquent animées d'un mouvement de translation dans le sens de la compression, et le sable sera vivement entraîné suivant la même direction : il pourra parcourir ainsi, à l'occasion d'un seul choc, un espace égal à plus d'un décimètre, sans cesser de glisser sur la surface du prisme.

Soit enfin *a b* (*fig.* 5) un ruban de gomme élastique de un à deux décimètres de longueur, et de un à deux

centimètres de largeur, fixé en *a* à une base *c d e* de bois, glissant librement dans une fente étroite, pratiquée dans un tasseau *c b*, et armé à son extrémité *f* d'une petite pince par laquelle on peut le saisir et qui peut venir butter contre le tasseau *e b*. La face supérieure de cette bande étant donc recouverte de sable, si l'on tire la pince *f*, et qu'on l'abandonne tout-à-coup à elle-même, la bande se racourcira brusquement, et le sable dont elle sera recouverte se mouvra tangentiellement dans le sens du mouvement moléculaire, comme dans les expériences précédentes.

On voit donc, par ces trois exemples, que toutes les fois que les molécules d'un corps sont entraînées brusquement dans une même direction, soit qu'il y ait dilatation, comme dans la première expérience; compression comme dans la seconde, ou simplement retour brusque à l'état d'équilibre, comme dans la troisième ; le sable se meut tangentiellement, dans le sens du mouvement moléculaire, sans être entraîné ensuite en sens contraire par les oscillations rétrogrades. Ainsi, dans le cas des vibrations longitudinales, ce ne peut être qu'un mouvement moléculaire longitudinal qui lance le sable dans une direction tangentielle aux faces des verges et parallèle à leurs arètes; et de plus, il faut que ce mouvement soit de sens contraire de part et d'autre de chaque ligne nodale.

Voyons maintenant comment ce mouvement moléculaire longitudinal peut être la conséquence des inflexions transversales brusques, dont nous avons reconnu l'existence dans les verges qui exécutent des vibrations longitudinales. Soit A B (*fig.* 6) une portion de verge infléchie brusquement en N V, mais de manière cependant que de sa courbure soit extrêmement petite;

une compression aura lieu en V, et cette compression se propagera en même temps en sens contraire de V en A′ et de V en B′. Par la même raison, une dilatation aura lieu en N, et elle se propagera aussi en même temps de N en A et de N en B, c'est-à-dire que les molécules se mouvront de A en N et de B en N; de sorte que, dans les deux moitiés de l'épaisseur de la verge les mouvemens seront de sens contraire. Le sable sera donc lancé dans la direction de ces mouvemens opposés, et tangentiellement aux faces des verges, comme dans les expériences citées plus haut.

Si l'on considère maintenant le phénomène dans son ensemble, lorsqu'il y a plusieurs parties vibrantes à la suite les unes des autres (*fig.* 7), on reconnaît d'abord que la compression exercée en V, par exemple, et la dilatation produite en N conspirent pour lancer le sable dans une même direction, et qu'il en est de même pour toutes les autres parties vibrantes ; ensuite, que les points n, N, n', N′, n''..., où le sable se rassemble, correspondent aux sommets des courbures de la verge; enfin, que les points V n, N ν, V′ n'..., sont les points de division de la verge vibrant transversalement et rendant le même son que lorsqu'elle vibre longitudinalement.

Il suit de là que si l'on connaît le mode de division N, n_1, N_2, n_3... (*fig.* 9), d'une verge qui vibre longitudinalement, on peut en déduire celui de la même verge lorsqu'elle vibre transversalement et qu'elle rend le même son : il est clair qu'il suffit pour cela de supposer qu'il s'établit des nœuds en ν, V, ν, V... correspondans aux nœuds N, n_1 N_2 n_3... quelle que soit la disposition de ceux-ci. La réciproque de cette proposition est également

vraie, mais avec cette restriction, qu'en supposant supprimés les nœuds n, N_1, n_2, N_3, n_4... (*fig.* 8) on n'aura que l'un des deux modes de division possibles de la verge vibrant longitudinalement (*fig.* 9,) car l'expérience montre que les nœuds n, N_1, n_2, N_3, n_4, N_4, n_5, N_6, n_7, N_8, peuvent rester, et les nœuds N, n_1, N_2, n_3, N_5, n_6, N_7, n_8, s'effacer (*fig.* 11).

Tout ce que nous venons de dire sur la production des lignes nodales des verges libres par les deux bouts s'applique également à celles qui sont fixées par une de leurs extrémités, ou par leurs deux extrémités. Ainsi, si l'on fait vibrer longitudinalement une verge fixée à un bout, dans une direction horizontale, qu'on détermine au moyen du sable, la position de ses lignes de repos, on trouve qu'en la faisant vibrer ensuite transversalement, les nouvelles lignes nodales correspondent alternativement aux nœuds et aux ventres du mouvement longitudinal; bien entendu, dans la supposition où le son est le même dans les deux cas. La même coïncidence des lignes des deux mouvemens a également lieu, lorsque les verges sont fixées par leurs deux extrémités.

En résumé, quand on considère, premièrement que les verges, les bandes et les cordes qui vibrent longitudinalement sont le siége d'un mouvement qui est en tout point analogue à celui des colonnes d'air qui résonnent dans des tuyaux; deuxièmement que les intervalles des lignes nodales qu'on y observe suivent les lois des vibrations normales; troisièmement que les lignes nodales d'une face correspondent en général au milieu des intervalles qui séparent les lignes de la face opposée; quatrièmement que les longueurs des parties vibrantes

(en désignant ainsi l'intervalle qui sépare un nœud d'une face du nœud le plus voisin sur la face opposée) sont telles, qu'elles donnent, lors des vibrations transversales, des sons à l'unisson du son longitudinal; on est forcé d'admettre que tout corps qui vibre longitudinalement est le siége de deux mouvemens, l'un qui est analogue à celui des colonnes d'air, et l'autre qui se compose d'inflexions transversales alternatives, qui ont pour caractère distinctif de s'établir toujours d'un même côté de l'axe, sans jamais passer du côté opposé, mais qui se font d'ailleurs dans le même temps que si elles passaient périodiquement de l'autre côté de l'axe.

Cette coexistence de deux mouvemens étant ainsi établie, on doit en conclure que, dans tous les cas de vibrations longitudinales, le son n'est pas simple, et qu'il se compose de deux sons, l'un qui résulte des contractions et des dilatations qui ont lieu dans le sens de la longueur, et des renflemens périodiques qui en sont la conséquence; l'autre qui résulte des inflexions transversales. L'isochronisme parfait des deux mouvemens empêche seul qu'on ne puisse distinguer ces deux sons l'un de l'autre.

§ III. Du son grave que font parfois entendre les verges et les bandes qui vibrent longitudinalement.

Les contractions et les dilatations qui constituent les vibrations longitudinales peuvent entraîner à leur suite, non seulement des inflexions transversales qui ne se font que d'un seul côté de l'axe, comme nous venons de le voir; mais de plus, elles peuvent produire des vibrations transversales ordinaires qui donnent lieu à un son qui est toujours à l'octave grave du son longitudinal fonda-

mental, lorsque la verge est le siége du mode de mouvement le plus simple. Si elle fait entendre son premier harmonique, le son transversal à l'octave grave peut encore se produire, et alors il est à l'unisson du son fondamental longitudinal. Si c'est le deuxième harmonique, le son grave est à la quinte aiguë du son fondamental longitudinal. En un mot, quel que soit l'harmonique dont il s'agit, il est toujours à l'octave grave du son longitudinal.

Ce son grave a des caractères particuliers ; dans le plus grand nombre des cas, il est rauque et ne sort que par instans, comme par explosion ; et, quand il se produit, le son longitudinal cesse presque toujours de se faire entendre ; néanmoins, ils peuvent coexister. Pour l'obtenir facilement et à volonté, il faut, lorsque la verge est en pleine vibration, la serrer un peu plus fort avec le morceau de drap, et la frotter un peu plus vite qu'à l'ordinaire. A l'instant où il est produit, les doigts qui tiennent la verge, ainsi que ceux qui promènent le morceau de drap, reçoivent une suite de petits chocs qui indiquent, avec évidence, que le mouvement a changé de caractère. Pour en déterminer la nature d'une manière plus directe, on peut faire usage d'un appareil tel que celui qui est représenté (*fig.* 1), et qui est décrit p. 344 ; seulement, au lieu de mercure, il faut ne mettre que de l'eau dans la cuve. Lorsque le son grave est produit, et que la verge est longue et mince, l'eau, vis-à-vis de chaque ventre, est lancée sous forme de gouttelettes avec une égale énergie, à gauche et à droite, à plusieurs décimètres de distan... et elle reste en repos vis-à-vis des nœuds de vib... te que, par ce moyen, il est extrême-

ment facile de mesurer les longueurs des parties vibrantes.

Or, si l'on détermine ces longueurs dans un cas donné, on trouve constamment qu'elles sont égales à celles des parties vibrantes de la même verge, oscillant transversalement et rendant le même son à l'octave grave du son longitudinal. On trouve aussi, par la même raison, qu'en prenant pour unité la longueur entre deux nœuds voisins, sur les deux faces de la verge vibrant longitudinalement, cette longueur est à celle des parties vibrantes du son à l'octave grave comme $1 : \sqrt{2}$.

Ainsi, dans ce cas, les verges vibrent transversalement, mais les oscillations sont symétriques de part et d'autre de l'axe, et elles ont lieu sous l'influence d'un ébranlement qui est assez énergique et assez caractérisé pour en déterminer invariablement le nombre, quelles que soient les dimensions transversales des verges.

Si l'on fait attention maintenant que le mouvement concomitant des vibrations longitudinales ne se compose que de demi oscillations transversales, engendrées par les contractions et les dilatations qui ont lieu dans le sens de la longueur, on concevra facilement que si l'ébranlement devient violent, il pourra arriver qu'après le redressement qui accompagne la dilatation, les courbures passeront de l'autre côté de l'axe, et qu'étant surprises alors par la compression suivante, au lieu de deux demi-oscillations d'un seul côté, il n'y aura plus qu'une seule oscillation qui s'exécutera symétriquement de part et d'autre de l'axe : le même effet se reproduisant ensuite périodiquement, les oscillations transversales seront devenues de moitié moins nombreuses dans le même temps;

car une oscillation simple se composera du passage d'une incurvation à droite à une incurvation à gauche, et réciproquement ; tandis que, dans le cas ordinaire, une oscillation simple ne se compose que du passage d'une incurvation au redressement, et réciproquement. Donc, le temps d'une oscillation dans le premier cas doit être le double de ce qu'il est dans le second, et le son doit s'abaisser d'une octave, conformément à l'expérience.

Mais, pour que les longueurs des parties vibrantes ne deviennent pas un obstacle à la production de ce nombre de vibrations, il faut nécessairement qu'elles s'accroissent en raison inverse de la racine carrée du nombre des vibrations, puisque, dans les verges qui vibrent transversalement, les nombres des vibrations sont comme les carrés renversés des longueurs des parties vibrantes.

Les bandes tendues font entendre le son à l'octave grave beaucoup plus facilement que les verges, et la raison en est simple : c'est que le nombre de leurs vibrations transversales étant en raison inverse de la simple longueur, il suffit, pour qu'il se réduise de moitié, que les longueurs des parties vibrantes deviennent doubles, c'est-à-dire que deux inflexions en sens contraire se confondent en une seule. Dans les bandes un peu longues, ce mouvement peut être entretenu assez long-temps pour qu'on puisse, parfois, au moyen du sable, reconnaître la position des lignes nodales, et même la direction du mouvement ; car, à l'instant où le son grave se fait entendre, le sable est brusquement projeté, et normalement à la surface de la bande. Cette dernière observation est également applicable aux verges un peu longues.

DEUXIÈME PARTIE.

Des systèmes de lignes nodales des corps qui vibrent longitudinalement.

§ I. Systèmes nodaux des verges libres par les deux bouts et dont la section est rectangulaire.

Les systèmes nodaux des verges qui vibrent longitudinalement, n'étant que des systèmes nodaux de verges vibrant transversalement, mais dont un certain nombre de lignes seraient effacées, tantôt sur une face et tantôt sur l'autre, de manière que la disposition des lignes restantes fût alternative, il s'agit maintenant de déterminer quelles sont celles de ces lignes qui peuvent ainsi s'effacer.

D'abord il faut observer que les verges libres par les deux bouts, et qui vibrent transversalement, peuvent présenter un nombre pair ou un nombre impair de lignes de repos, et que, par conséquent, le mouvement longitudinal pourra être isochrone au mouvement transversal qui s'accompagne d'un système nodal de l'une ou de l'autre espèce. Ensuite, comme les intervalles entre les sons qui composent la série des harmoniques des verges libres, vibrant transversalement, sont assez grands, surtout pour les modes de division les plus simples, il pourra aussi se faire que le son longitudinal tombe entre deux sons du mouvement transversal; mais, pour l'instant, nous ne nous occuperons que du cas où l'isochronisme existe naturellement.

Soit donc (*fig.* 8) une verge vibrant transversalement et présentant un nombre impair de nœuds $N, N_{,}\ldots n, n_{,}\ldots$

qui se correspondent : comme les nombres des vibrations des verges qui vibrent longitudinalement ne dépendent que de la longueur, et qu'au contraire ceux des vibrations transversales sont influencés par l'épaisseur, il est évident qu'il y aura toujours une épaisseur telle que le mode de division qui est représenté dans la figure sera le résultat d'un nombre de vibrations égal à celui des vibrations longitudinales; or, si l'on supprime les nœuds N_1, N_3, N_5, N_7, sur la face supérieure de la verge, et n, n_2, n_4, n_6, n_8 sur la face inférieure, on aura une disposition nodale de cette même verge vibrant longitudinalement (*fig.* 9), disposition qu'on rencontre très souvent. Mais l'expérience montre qu'elle n'est pas la seule qui puisse résulter d'un nombre impair de nœuds, et que les lignes N, N_2, N_5, N_7, sur la face supérieure, et les lignes n_1, n_3, n_6, n_8, sur la face inférieure, peuvent aussi disparaître; mais, alors, les nœuds N_4, n_4 (*fig.* 11) s'écartent un peu du milieu de la longueur de la verge, de sorte que les intervalles N_3, N_4 et n_4, n_5, deviennent un peu plus grands que les ventres de vibration du mouvement transversal. Dans le premier cas, le mode d'inflexion de la verge est très simple, les parties vibrantes étant toutes d'égale longueur (*fig.* 10); dans le second (*fig.* 12) il y a, au milieu de la longueur, deux parties vibrantes beaucoup plus courtes que les autres; il semble que les deux moitiés de la verge s'infléchissent indépendamment l'une de l'autre; mais ce qui se passe au milieu de la longueur, n'est qu'une conséquence de ce que les contractions longitudinales, commençant par les extrémités de la verge, il peut arriver qu'elles y prc   courbures dont le sens soit opposé pour

des parties vibrantes également distantes du milieu de la longueur, tandis que dans le mode d'inflexion (*fig.* 10), ces courbures se font du même côté de l'axe. L'établissement des deux petites parties vibrantes du milieu de la longueur, étant donc ainsi forcé, on conçoit qu'en ce point le mouvement doit toujours être plus ou moins irrégulier; aussi les lignes nodales N_4, n_4, sont-elles toujours très mal dessinées et souvent obliques aux arètes de la verge, au lieu de leur être perpendiculaires, comme le sont toutes les autres : il arrive même fréquemment que le sable, au lieu de se mouvoir parallèlement aux arètes, est entraîné dans des directions obliques ou suivant des courbes plus ou moins irrégulières. Néanmoins ce mode de division est peut-être celui qui se présente le plus souvent à l'observation.

Supposons maintenant que la verge, tout en conservant la même longueur, vienne à diminuer un peu d'épaisseur, le son longitudinal restant par conséquent le même, il faudra que le mode de division transversal se modifie; admettons que la diminution soit telle, pour que l'isochronisme des deux mouvemens puisse avoir lieu, que la verge vibrant transversalement présente un nombre pair de nœuds (*fig.* 13); si l'on efface les nœuds N_1, N_3, N_5, N_7 sur la face supérieure, et les nœuds n, n_2, n_4, n_6, sur la face inférieure, on aura une disposition nodale de la verge vibrant longitudinalement (*fig.* 14), disposition qui se présente fréquemment. Si l'on efface au contraire les nœuds N, N_2, N_5, N_7 sur la face supérieure, et les nœuds n_1, n_3, n_4, n_6 sur la face inférieure, ou aura pour mode de division, dans le cas des vibrations longitudinales, la disposition repré-

sentée fig. 16. Dans le premier cas, le mode d'inflexion de la verge sera très simple (*fig.* 15); dans le second (*fig.* 17), il sera plus compliqué : la verge présentera, au milieu de sa longueur, une partie vibrante de moitié plus courte que les autres, et il apparaîtra en *m* une ligne où le sable se rassemblera, et à une très petite distance de laquelle il aura un mouvement en sens contraire pour aller former les nœuds n_2 et n_3. Ce mode d'inflexion se rencontre plus fréquemment que le précédent : comme celui de la fig. 12, il est une conséquence de ce que les courbures s'établissent d'abord aux extrémités, et du sens même qu'elles affectent. La comparaison des fig. 15 et 17, montre clairement cette influence exercée par le sens des courbures.

Ainsi les verges à section rectangulaire, qui vibrent longitudinalement, sont susceptibles d'affecter quatre modes de division bien distincts, que nous désignerons, pour plus de simplicité, par des lettres, attendu que, par la suite, nous aurons besoin de les rappeler souvent. Nous désignerons donc par A le mode représenté fig. 9, et par *a* celui de la fig. 11, tous deux résultant d'un mode de vibrations transversales (*fig.* 8), dans lequel le nombre des nœuds est impair. Nous désignerons par B le mode de la fig. 14, et par *b* celui de la fig. 16, qui résultent l'un et l'autre d'un mode de vibrations transversales, dans lequel le nombre des nœuds est pair (*fig.* 13).

§ II. Systèmes nodaux des verges libres à section carrée.

Si l'on trace sur une verge prismatique carrée, vibrant longitudinalement, les lignes nodales que le sable indique [illegible] faces, et qu'ensuite on examine leur

disposition sur deux faces parallèles, on trouve qu'elle est toujours l'une de celles qui peuvent exister sur les faces des verges à section rectangulaire, et qu'il en est de même par conséquent pour les deux autres faces. Ainsi, par exemple, pour deux faces parallèles, on trouvera le type A, fig. 9, et pour les deux autres faces le type *b*, fig. 16, ce qui montre que les verges carrées s'infléchissent simultanément dans deux directions rectangulaires, et que ces deux mouvemens de flexion coexistent sans se confondre.

Les quatre modes ou types de division A, *a*, B, *b*, pouvant donc se combiner deux à deux dans les verges carrées, il en résultera dix dispositions particulières de lignes nodales dont l'expérience démontre en effet l'existence, et qui ont des caractères bien distincts.

Lorsque les types A et A coexistent, fig. 18, tout se passe comme si la verge s'infléchissait dans un seul sens, dans la direction de l'un des plans diagonaux : les lignes nodales se correspondent sur deux faces adjacentes, et tombent sur le milieu de l'intervalle qui sépare deux nœuds des faces opposées. Les arètes *ab*, *cd*, étant dans toute leur longueur situées entre des parties qui sont animées de mouvemens en sens contraire, ce sont évidemment des lignes de repos ; tandis que les deux autres arètes sont des lignes de mouvement, puisque, dans toute leur longueur, les faces qui les forment sont animées de mouvemens de même sens ; aussi un anneau léger, placé sur les premières, reste-t-il immobile, à moins qu'il ne porte plus sur une face que sur l'autre, et se meut-il au contraire avec une grande vitesse lorsqu'il repose sur les dernières.

Il serait inutile d'entrer dans de grands détails sur la combinaison des modes a, B et b avec eux-mêmes : les fig. 19, 20 et 21, montrent suffisamment que, comme dans la combinaison du type A avec lui-même, tout se passe comme si les inflexions n'avaient lieu que dans une seule direction, suivant l'un des plans diagonaux de la verge.

Dans la combinaison de A avec a, fig. 22, et dans celle de B avec b, fig. 23, il en est encore de même, en général, mais avec cette différence que, dans les deux moitiés de la longueur, les inflexions n'ont pas lieu perpendiculairement au même plan diagonal.

Ainsi, ce qu'il y a de plus général dans ces six combinaisons, c'est que tout se passe comme si les verges n'étaient le siége que d'un mouvement de flexion normal à l'un des plans diagonaux. Dans les combinaisons qu'il nous reste à examiner, il n'en est plus de même, les lignes de l'un des types se réunissent à celles de l'autre type par les nœuds des arêtes, de telle manière qu'il résulte toujours de leur ensemble, ou une seule ligne nodale rampante qui enveloppe la verge dans toute sa longueur, en tournant dans le même sens, ou deux lignes rampantes qui partent du milieu de la longueur de la verge et qui tournent en sens contraire.

Mais avant d'aller plus loin, il y a ici une remarque préalable à faire. Toutes les fois qu'un type résultant d'un nombre impair de nœuds se combine avec un type résultant d'un nombre pair, il peut arriver que ce dernier nombre soit plus grand ou plus petit que le premier. Supposons, par exemple, que, dans un sens, la verge affect[illegible] transversalement, un mode de division

composé de neuf lignes de repos ; si, dans l'autre sens, elle est un peu moins épaisse, il pourra arriver que, pour produire le même nombre de vibrations, il faudra qu'elle affecte le mode de division composé de dix lignes nodales. Si au contraire elle est un peu plus épaisse, elle ne pourra le produire qu'en se divisant en un moindre nombre de parties ; et alors il n'y aura que huit nœuds. Sans qu'on aperçoive de différence dans les deux dimensions transversales, cela pourra encore arriver par suite d'une différence de résistance à la flexion, dans les deux sens, provenant de la structure même des verges.

Les combinaisons des types pairs avec les types impairs, au lieu d'être réduites à quatre, seraient donc de huit, d'après ce qui précède ; et l'on peut même dire que leur nombre s'élève réellement à seize ; car, pour une même combinaison, le sens de la ligne rampante peut être différent si la disposition nodale d'une face est remplacée par celle de la face opposée parallèle, et réciproquement.

La coexistence des types A et B, fig. 24, donne naissance à une ligne nodale rampante et continue 1, 2, 3, 4, 5, 6..... qui tourne dans le même sens d'un bout à l'autre dans toute la longueur de la verge. Il en est de même de celle des types *a* et *b*, fig. 25, lorsque le nombre des nœuds impairs est plus grand que celui des nœuds pairs. Dans le cas contraire, la ligne tourne bien dans le même sens sur les deux moitiés, mais, au milieu, il y a une disposition particulière de nœuds qu'il serait impossible de décrire et de représenter sur le dessin.

La coexistence des types A et *b*, fig. 26, est l'une des plus remarquables : de part et d'autre du milieu, la ligne

rampante 1, 2, 3..... 1, 2, 3', 4', 5'..... tourne en sens contraire : tout est symétrique dans cette disposition que le dessin indique suffisamment bien.

La combinaison des types B et *a*, engendre aussi deux lignes qui tournent en sens contraire dans les deux moitiés ; mais quand le nombre des lignes paires, dans un sens, est plus grand que celui des lignes impaires dans l'autre sens, il y a, de même que quand *a* et *b* coexistent, une disposition compliquée de lignes de repos au milieu de la longueur.

Il n'est aucun de ces modes de division si variés qu'on ne retrouve dans la nature : souvent ils sont plus ou moins altérés, et l'on en conçoit facilement la raison : pour présenter les phénomènes dans leur plus grande simplicité, nous avons d'abord supposé que le nombre des vibrations longitudinales était égal à celui des vibrations transversales, caractérisées par un nombre impair ou pair de lignes de repos ; mais cette égalité, comme on le conçoit bien, doit se rencontrer rarement, car les verges qui vibrent transversalement ne sont susceptibles, comme on sait et comme nous en avons déjà fait l'observation, que d'une certaine série de modes de division qui s'accompagnent de sons déterminés, et dont les intervalles sont d'autant plus petits, que le nombre des divisions est plus grand : il devra donc arriver fréquemment que le son longitudinal tombera entre deux sons du mouvement transversal. Dans les cas de cette nature, le mode de division transversal se modifie de telle manière, que le nombre des vibrations de ce mode devient égal à [illegible] les vibrations longitudinales, ce qui ne peut avoi[illegible] des altérations de la longueur des parties

vibrantes. Dans un travail précédent (1), nous avons fait voir que ces altérations sont possibles lorsqu'un corps est ébranlé par communication, ou bien lorsque, par des pressions exercées dans divers points, on détermine les lignes nodales à changer de position ; à plus forte raison une semblable altération pourra-t-elle avoir lieu sous l'influence des contractions longitudinales, qui constituent un genre d'ébranlement si rigoureusement déterminé et en même temps si énergique.

Pour se faire une idée bien nette des modes de division des verges carrées, il faut les dessiner sur des verges de bois, en indiquant par des flèches le sens du mouvement dans chaque partie vibrante.

§ III. Systèmes nodaux des faces étroites des verges à section rectangulaire.

D'après ce que nous venons de dire sur la coexistence de deux mouvemens transversaux dans les verges carrées, il était naturel de supposer que, dans celles dont la section est un rectangle plus ou moins alongé, il y a aussi des inflexions dans deux sens rectangulaires, normalement aux plus larges faces, et aux faces les plus étroites. Aussi l'expérience montre-t-elle que les longueurs des parties vibrantes, sur les tranches, sont proportionnelles à la racine carrée de la largeur des verges, de même que, sur les plus larges faces, elles le sont à la racine carrée de l'épaisseur. Cette loi a été vérifiée sur des verges de laiton qui différaient beaucoup par le rap-

(1) *Note sur les modes de division des corps en vibration ; Annales de Chimie et de Physique*, t. XXXII, p. 384.

port de leurs dimensions transversales. Par conséquent, on ne peut pas douter que les lignes nodales des tranches soient, comme celles des faces, le résultat d'un mouvement normal. En général, elles sont mal dessinées, et d'autant plus mal, que les verges sont plus larges ; résultat qui s'explique de lui-même, quand on fait attention que les mouvemens de flexion sur les tranches doivent devenir d'autant plus difficiles que la largeur est plus grande.

Quant à la disposition générale des parties vibrantes, ou à la manière dont les lignes des faces se raccordent avec celles des tranches, on conçoit, d'après ce qui se passe dans les verges carrées, qu'elle doit être excessivement variée, puisqu'elle doit changer continuellement avec le rapport des dimensions linéaires de la section des verges. Nous croyons inutile en conséquence d'entrer dans aucun détail à ce sujet; nous nous bornerons à noter que presque toujours ces sortes de verges sont enveloppées par des lignes nodales rampantes qui tournent tantôt à droite, tantôt à gauche, souvent en sens contraire dans les deux moitiés de la longueur. Nous supposons ici que ces lignes restent droites sur toutes les faces des verges et perpendiculaires à leurs arètes. Nous examinerons plus loin les cas où cela n'a pas lieu.

§ IV. Systèmes nodaux des cylindres pleins et des tubes dont les deux extrémités sont libres.

Il existe une analogie très grande entre les modes d'inflexion des cylindres et ceux des verges carrées : comme ces dernières, lorsque les inflexions dans les deux sens rectangulaires reviennent à de simples inflexions nor-

males à l'un des plans diagonaux, ils peuvent présenter une disposition de lignes nodales telle que l'une de celles qui résultent de la combinaison des types A et A, *a* et *a*, B et B, *b* et *b*, A et *a*, B et *b* : ou bien ces lignes peuvent être disposées d'une manière analogue à l'une de celles qui résultent de la combinaison des types A et B, *a* et *b*, A et *b*, B et *a*, où les inflexions, dans les deux sens, ne peuvent pas être supposées réduites à des inflexions dans une seule direction.

Dans le premier cas, la verge est divisée en un certain nombre de parties vibrantes, séparées par des nœuds alternes et semi-annulaires N, N... *n*, *n*... (*fig.* 28), perpendiculaires aux arêtes du cylindre dont ils occupent seulement une demi-circonférence, et qui sont tous réunis entre eux par deux lignes nodales longitudinales *ab*, *cd*, diamétralement opposées, de part et d'autre desquelles le sens du mouvement est partout opposé, quoiqu'il change à chaque demi-partie vibrante ev, ve_1, e_1v'..., ainsi que l'indiquent les flèches que porte la figure.

Cette disposition se rencontre dans les cylindres pleins et dans les tubes; il est facile de la reconnaître au moyen d'anneaux étroits et légers de papier ou de toute autre substance, pourvu que leur diamètre soit au moins quatre à cinq fois plus grand que celui des cylindres. Quant à la face intérieure des tubes dont on peut étudier les mouvemens au moyen du sable, on y trouve exactement la même disposition de lignes nodales longitudinales, correspondant, pour la position, à celles de l'extérieur, et de lignes transversales semi-annulaires, mais correspondant au milieu des intervalles qui séparent les lignes semblables de la face externe.

Lorsqu'on introduit dans un tube une certaine quantité de sable, il y forme, sous l'influence du mouvement vibratoire, des amas qui sont animés de diverses espèces de mouvemens, selon la partie du tube sur laquelle ils reposent. Aux nœuds NN... *nn*..., qui ont une direction normale à l'axe, ils se resserrent sur eux-mêmes (*fig.* 30), comme s'ils étaient comprimés de part et d'autre par des forces opposées et parallèles aux arêtes du cylindre ; ce qui se conçoit, puisqu'en effet, de part et d'autre de ces sortes de nœuds, le mouvement est de direction contraire. Aux nœuds longitudinaux, tels que ev, ve_1 (*fig.* 28), loin de se resserrer, le sable forme un amas très alongé qui s'étend même de e en v et de v en e_1, en se terminant en pointe aux deux bouts, et dont les deux côtés sont animés de mouvemens en sens contraire (*fig.* 31) ; de telle sorte que, par le frottement des grains de sable les uns contre les autres, la masse entière finit par être animée d'un mouvement circulatoire dont le sens est déterminé par la direction des mouvemens des parties vibrantes du tube. De v' en e, par exemple, ce mouvement rotatoire aura lieu de gauche à droite : il aura lieu, au contraire, de droite à gauche de e en v ; ce qui s'explique encore très bien, puisque, de chaque côté des nœuds longitudinaux, le mouvement a lieu en sens opposé, comme il est facile de le vérifier en tournant un peu le tube et en faisant en sorte que le tas de sable qui était sur le nœud se trouve un peu à côté, soit à droite, soit à gauche ; aussitôt le mouvement rotatoire cessera et le sable sera entraîné dans une seule direction vers d transversal ou semi-annulaire le plus vois

Supposons maintenant que le tas de sable soit d'abord placé sur un point tel que V (*fig.* 28), ou tout autre situé sur la demi-circonférence Vv, de part et d'autre de laquelle le mouvement est en sens contraire et non opposé; à l'instant où la verge entrera en vibration, le tas de sable se partagera en deux portions (*fig.* 32), qui se mouvront dans le sens des flèches que porte le dessin; c'est-à-dire dans le sens du mouvement des molécules du tube, jusqu'à ce qu'elles aient atteint les lignes de repos N, N. Enfin, supposons qu'un amas de sable soit d'abord placé en un point tel que v (*fig.* 28), à l'intersection d'une ligne de ventre Vv, d'un nœud semi-annulaire n, et de deux nœuds longitudinaux ev, ve_1; d'après ce qui précède, il sera facile de prévoir l'espèce de mouvement qui devra s'y établir. En effet, soit (*fig.* 33) la moitié d'une portion de tube où se trouve un point tel que v, et soit n le nœud transversal, ve, ve_1 les deux nœuds longitudinaux, V le ventre de vibration, et v le tas de sable; d'après les flèches qui indiquent le sens du mouvement, et vu l'adhérence ou le frottement des grains de sable, on voit de suite que l'amas devra prendre la forme qu'il a dans la figure, et que les grains qui le formeront devront se mouvoir dans le sens des petites flèches qui, dans le dessin, entourent l'amas de sable.

Lorsque la disposition des lignes de repos résulte de la combinaison des types A et B, a et b, A et b, B et a, elle est tout-à-fait analogue à celle des verges carrées où l'on observe la combinaison de ces mêmes types : c'est-à-dire que les lignes nodales sont toujours continues et qu'elles tournent en rampant autour des cylindres, tantôt de gauche à droite, *et vice versâ*, tantôt dans un sens

sur l'une des moitiés, et en sens contraire sur l'autre moitié (*fig.* 29, n°^{s} 1 et 2). La ligne de ventre, ou la ligne de part et d'autre de laquelle le mouvement est contraire et non opposé, est aussi une ligne rampante qui partage à peu près en deux parties égales les intervalles compris entre les deux lignes nodales voisines. Comme j'en ai fait anciennement l'observation, la ligne nodale rampante n'est pas partout inclinée du même nombre de degrés sur l'axe des cylindres; aux points N, N... *n*, *n*..., elle est presque normale à cet axe; tandis qu'en *ab*, etc., elle lui est presque parallèle.

Le sens du mouvement, indiqué par des flèches dans la figure 29, n° 1, étant contraire et opposé dans les points N, N... et *n*, *n*..., le sable s'y comporte à peu près comme aux nœuds semi-annulaires des cylindres qui ne présentent des inflexions que dans un seul sens; et, dans les parties *ab*..., il est le siége d'un mouvement rotatoire, de même que sur les nœuds longitudinaux des cylindres qui ne s'infléchissent que dans un sens; seulement, comme les lignes telles que *ab*, sont toujours plus ou moins obliques, les amas de sable y sont moins alongés. Au contraire, en *cd*, *c'd'*, etc., qui font partie de la ligne de ventre, et de part et d'autre desquelles le mouvement est de même en sens contraire, les amas de sable s'alongent beaucoup; et, quoique les grains qui les composent se meuvent en sens contraire de part et d'autre de ces lignes, néanmoins ils ne sont pas le siége d'un mouvement rotatoire, les grains de sable en arrivant en *c* et *d* étant entraînés dans la direction du mouvement jusqu'à ce [illegible] aient atteint un point de repos tel que *b* ou *h*. Po[illegible] cette différence de résultat, il suffit

de remarquer que, pour les lignes telles que *ab*, le mouvement est non seulement en sens contraire, mais de plus qu'il est partout opposé ; tandis que, pour les lignes telles que *cd*, le mouvement est en sens contraire, mais non opposé.

§ V. Systèmes nodaux des verges libres dont la section est un triangle équilatéral.

Les verges triangulaires peuvent s'infléchir dans six directions différentes, qui se réduisent à deux : c'est-à-dire que les inflexions peuvent être normales à l'une des trois faces, ou à l'un des trois plans qui passent par une arète et par le milieu de la face opposée. Dans le premier cas, deux faces adjacentes de la verge présentent le même mode de division, et les nœuds de la troisième face correspondent aux milieux des intervalles qui séparent les nœuds des deux premières faces. Dans le second cas, deux faces adjacentes présentent des nœuds alternes, et la troisième n'en présente aucun : le sable y est partout agité sur lui-même, mais il n'est animé d'aucun mouvement de translation. Ce dernier genre de flexion est le seul, à ce qu'il paraît, qu'on puisse obtenir des verges triangulaires par un ébranlement normal direct au moyen d'un archet : alors celle des trois faces qui est parallèle à la direction de l'ébranlement est le siége d'un mouvement tangentiel transversal.

Toutes les modifications dans la disposition des lignes nodales, qui peuvent résulter d'un nombre pair ou d'un nombre impair de nœuds du mouvement transversal, s'observent dans les verges triangulaires comme dans

celles qui sont carrées ou cylindriques. Quel que soit d'ailleurs leur mode d'inflexion, les longueurs des parties vibrantes, en ne comparant, bien entendu, que des verges qui s'infléchissent de la même manière, sont proportionnelles à la racine carrée de la longueur et à celle de l'épaisseur, en désignant ainsi la dimension des verges dans le sens de laquelle les inflexions ont lieu. Cette dernière loi est une conséquence de ce que les nombres des vibrations transversales sont proportionnelles au côté du triangle.

§ VI. Systèmes nodaux des verges fixées par une seule extrémité ou par les deux extrémités à la fois.

Comme les verges libres, celles qui sont fixées par une extrémité, et qui vibrent longitudinalement, sont le siége de deux mouvemens simultanés, l'un qui est analogue à celui des colonnes d'air qui résonnent dans des tuyaux bouchés à un bout; l'autre qui résulte d'inflexions transversales alternatives qui ne se font que d'un seul côté de l'axe et qui s'accompagnent de systèmes nodaux inversement disposés sur les deux faces des verges. Pour établir cette vérité, il suffira de dire que, si l'on marque la position des nœuds sur une verge fixée à un bout, et vibrant longitudinalement, qu'ensuite on cherche, parmi ses harmoniques, résultant de vibrations transversales, celui qui est à l'unisson du son longitudinal, et qu'on trace aussi les nœuds de ce nouveau mouvement, on trouve, de même que dans le cas des verges libres, qu'en e[illegible] un certain nombre de ces nœuds, de telle manièr[illegible] qui restent soient disposés inverse-

ment sur les deux faces, ceux-ci reproduisent exactement le système nodal longitudinal. Il faut cependant noter que les lignes de repos des deux mouvemens ne coïncident pas toujours exactement, attendu que l'harmonique transversal est rarement à l'unisson du son longitudinal; mais il est facile d'obtenir cet unisson en diminuant ou en augmentant la longueur de la partie de la verge qui est pincée par l'étau; alors la coïncidence des lignes des deux mouvemens est parfaite.

De prime abord on pourrait penser que les modes de division d'une verge fixée à une extrémité et qui vibre longitudinalement doivent être exactement les mêmes que ceux de la moitié d'une verge libre par les deux bouts; mais il n'en est cependant rien, vu que le mouvement transversal d'une verge fixée à un bout est tout différent de celui qu'affecte la moitié d'une verge libre par les deux bouts, et qui vibre aussi transversalement. En effet, d'abord la partie vibrante la plus rapprochée de l'étau est toujours notablement plus longue que les autres, à cause de la nature différente de la courbe affectée par la verge près du point fixe; ensuite, l'extrémité fixée est nécessairement un nœud de vibration; tandis que, dans les verges libres, le milieu peut être un ventre. Il suit de là que les modes de division des verges fixées à un bout, et qui vibrent longitudinalement, doivent différer beaucoup de ceux de la moitié d'une verge libre, d'abord par une augmentation de longueur de la dernière partie vibrante; ensuite par l'absence des lignes nodales rampantes sur les verges carrées et cylindriques, puisque les lignes de cette espèce proviennent de la coexistence d'inflexions normales dans deux sens rectan-

gulaires, les unes qui présentent un ventre au milieu de la longueur et les autres un nœud. Aussi les modes de division des verges carrées et cylindriques sont-ils extrêmement simples, étant constamment les mêmes sur deux faces adjacentes, et étant inversement disposés sur les deux autres faces, les inflexions dans les deux sens rectangulaires se réduisant toujours à des inflexions dans un seul sens, suivant l'un des plans diagonaux.

Le son des verges fixées à un bout n'est pas invariable comme celui des verges libres; il suffit, en les frottant avec le morceau de drap, de peser sur leur extrémité pour faire monter le son d'une quantité notable, d'un quart de ton; même d'un demi-ton, quand les verges sont minces; il en est de même lorsqu'on soulève le bout de la verge en la courbant en sens contraire. Cette influence de la courbure agit non seulement sur le nombre des vibrations, mais encore sur la disposition des lignes nodales, et au point de faire passer le mode de division d'une face sur la face opposée, et réciproquement. Mais ce renversement, qui s'observe constamment, ne se fait pas d'une manière brusque; les lignes passent, au contraire, graduellement d'une position à l'autre; seulement elles n'ont de netteté que quand elles ont atteint l'une ou l'autre de ces limites; ce qui arrive toujours lorsque la verge est courbée d'un certain nombre de degrés en dessous et ensuite en dessus de la droite horizontale qui passe par le point fixe.

Pour les verges minces ou qui sont suffisamment longues pour que leur angle de flexion soit très grand, il suffit de retourner l'étau auquel elles sont fixées, de manière à [illegible] dessus celle de leurs faces qui était

d'abord en dessous, pour que le mode de division s'intervertisse entièrement. C'est-à-dire que, quelle que soit celle des faces qui est en dessus, le mode de division est toujours le même ; ce qui n'empêche pas que celui de la face inférieure ne soit différent, comme on peut s'en convaincre au moyen d'un petit appareil qui est représenté *fig.* 34 ; *vv'* est la verge en expérience, AB est une base en bois, portant deux fils minces de cuivre *cde*, *c'd'e'*, coudés à angle droit, sur la partie horizontale desquels peut glisser facilement un autre petit fil de cuivre *fg*, recourbé à ses extrémités, comme l'indique la figure. La base AB, par un moyen quelconque, est élevée à une hauteur convenable pour que le fil mobile *fg* arrive au contact de la verge *vv'*. Dans cet état, si l'on fait vibrer la verge, le fil mobile sera entraîné dans le sens du mouvement moléculaire, jusqu'à ce qu'il ait atteint une ligne nodale ; et si on le place au delà, d'une quantité plus petite qu'une demi-partie vibrante, il sera ramené à la même ligne de repos.

Il suit de là que la direction verticale ou horizontale des verges qui vibrent longitudinalement, qu'elles soient libres ou non, a une influence sur le nombre des vibrations qu'elles exécutent et sur la disposition de leurs systèmes nodaux, et que le mode d'inflexion des verges dépend en partie de la courbure qu'elles affectent d'abord par l'action de leur propre poids.

Cette influence de la courbure sur les modes de division donne l'explication de plusieurs particularités qu'on observe souvent dans la disposition des systèmes nodaux des verges qui vibrent longitudinalement. Par exemple, on rencontre quelquefois des verges libres par

les deux bouts, dont le système nodal est le même sur les deux faces : ce sont surtout celles qui sont longues et très courbées par leur propre poids qui sont dans ce cas ; on conçoit facilement, d'après ce qui précède, qu'en retournant la verge pour examiner le mode de division de celle de ses faces qui était d'abord inférieure, il se fait un renversement dans la disposition des parties vibrantes, par suite de la flexion en sens contraire : ce qui ramène toujours le même mode de division sur la face supérieure, la seule qu'on puisse explorer avec le sable. C'est encore à la courbure qu'affectent les verges qu'il faut attribuer que souvent les lignes nodales d'une face ne correspondent pas exactement au milieu des intervalles qui séparent celles de la face opposée. Il est clair qu'il suffit, pour que cet effet ait lieu, que, par quelque particularité de structure, ou par une courbure permanente, préalablement existante, la flexion soit un peu plus facile dans un sens que dans l'autre.

Les expériences sur les verges fixées à une extrémité présentent beaucoup plus de difficultés que celles qu'on fait sur des verges libres; premièrement la partie de leur longueur qui est prise dans les mâchoires de l'étau participe toujours plus ou moins au mouvement de la partie libre : ce qui empêche de déterminer exactement la longueur de cette partie; deuxièmement, le mouvement vibratoire se communique à l'étau lui-même, ce qui altère le nombre des vibrations de la verge; troisièmement, le son varie et les lignes de repos changent de place avec le degré plus ou moins grand de la pression. Pour remédier à ces inconvéniens, il faut employer des verges [illegible]r fondu, qu'on puisse impunément

serrer dans les mâchoires de l'étau, sans avoir de déformation à craindre, même sous une très forte pression ; ensuite, il ne faut employer que des étaux très lourds, de 40 ou 50 kil., au moins.

Des phénomènes tout-à-fait analogues à ceux que présentent les verges fixées à une extrémité s'observent sur celles qui sont fixées aux deux extrémités. Le mouvement longitudinal y est le même que celui d'une colonne d'air qui résonne dans un tuyau bouché aux deux bouts, et le mouvement concomitant se compose d'inflexions transversales alternatives, qui ne se font que d'un seul côté de l'axe, et qui s'accompagnent de systèmes nodaux résultant de la disparition d'un certain nombre des lignes du mouvement transversal ordinaire, dont les verges ainsi fixées sont susceptibles : mouvement qui serait isochrone à celui des vibrations longitudinales. Nous croyons inutile d'entrer dans de plus grands détails à ce sujet.

§ VII. Systèmes nodaux des bandes et des cordes tendues qui vibrent longitudinalement.

Les subdivisions harmoniques des bandes et des cordes qui vibrent transversalement sont, comme on sait, toutes égales entre elles : par conséquent, il en sera de même lorsque ces subdivisions seront produites par les contractions et les alongemens qui constituent les vibrations longitudinales : seulement les intervalles des nœuds d'une même face étant doubles de la longueur des parties vibrantes dont le nombre d'oscillations est isochrone à celui des oscillations longitudinales, il y aura toujours

aux extrémités de la bande, soit sur une face, soit sur l'autre, une demi-partie vibrante. Ainsi, sur une face, toutes les parties vibrantes seront égales; et sur l'autre, il y aura à chaque extrémité une demi-partie vibrante; ou bien, sur une face, il y aura une demi-partie vibrante à un bout, et il y en aura également une à l'autre bout, mais sur la face opposée. Quant à ce qui se passe aux extrémités, les cordes ou fils cylindriques présentent une disposition semblable; mais de plus, on y retrouve des systèmes nodaux analogues à ceux des cylindres rigides, c'est-à-dire composés ou non de lignes nodales rampantes.

De même que pour les verges, il peut arriver ici que le son longitudinal tombe entre deux sons du mouvement transversal concomitant. Alors, l'isochronisme s'établit au moyen d'un léger changement dans la position des lignes nodales, et les parties vibrantes des extrémités deviennent plus longues ou plus courtes qu'elles ne le seraient, si l'unisson existait préalablement.

§ VIII. Systèmes nodaux résultant de la coexistence des vibrations longitudinales et des vibrations tournantes.

Comme nous l'avons fait voir dans la première partie de ce Mémoire, les contractions et les alongemens qui constituent les vibrations longitudinales peuvent produire, dans les verges larges et minces, des inflexions alternatives, non seulement dans le sens de l'épaisseur, mais encore, et en même temps, dans les deux moitiés de la largeur. Lorsque les dimensions des verges sont telles [illegible]re de leurs vibrations longitudinales

est justement égal à celui qui convient à l'un des modes de division des vibrations tournantes, les systèmes nodaux sont composés d'une ligne nodale longitudinale, coupée par un plus ou moins grand nombre de lignes transversales (*fig.* 37); mais cet isochronisme se rencontre rarement, et presque toujours ces systèmes sont déformés comme fig. 38, 39, 40 et 41 : circonstance qui s'explique d'ailleurs facilement. En effet, comme nous l'avons fait voir dans un travail précédent (1), les modes de division des vibrations tournantes peuvent se transformer graduellement et de diverses manières, en ceux des vibrations normales ordinaires. Pour que l'isochronisme du mouvement normal et du mouvement longitudinal puisse s'établir, il pourra donc se faire que le système nodal soit ainsi un passage entre les deux espèces de modes de division, et c'est aussi ce qui a lieu le plus ordinairement.

D'après cela, on voit que le nombre des systèmes nodaux de cette espèce est très grand et indéterminable ; et si l'on fait attention en outre que les modes des vibrations tournantes peuvent, comme ceux des vibrations transversales, présenter un nombre pair ou impair de lignes transversales, et que pour chacun de ces types les inflexions, sous l'influence des vibrations longitudinales, peuvent se faire de plusieurs manières, on concevra sans peine que ces systèmes nodaux doivent être extrêmement variés.

---

(1) *Notes sur les modes de division des corps en vibration; Annales de Chimie et de Physique*, t. XXXII, p. 384.

§ IX. **Systèmes nodaux des verges rigides, des bandes et des cordes tendues qui rendent des sons harmoniques.**

Lorsqu'une verge libre, qui exécute des vibrations longitudinales, affecte le mode de mouvement le plus simple, c'est-à-dire lorsque c'est le milieu de sa longeur qui est le siége des contractions et des dilatations alternatives ; à ce même milieu correspond toujours un nœud ou un ventre du mouvement transversal concomitant, au moins dans le cas où ce dernier mouvement n'a point d'altération à subir pour devenir isochrone au premier. Il en est encore de même, lorsque la verge produit son premier harmonique ; mais alors le milieu de la longueur n'est plus le siége de contractions et de dilatations alternatives, et c'est à une distance de chaque extrémité égale au quart de la longueur totale, que se reportent ces contractions et ces dilatations. Or, ces deux points, les seuls qu'on puisse toucher sans arrêter les vibrations, ne correspondent jamais exactement ni à un nœud, ni au milieu d'un ventre du mouvement concomitant, comme le montre la fig. 42, qui présente jusqu'au trente-deuxième harmonique la position des lignes nodales d'une verge libre qui vibre transversalement, et où les lignes NN, N′ N′, situées au quart de la longueur, indiquent le lieu des contractions et des dilatations longitudinales. Cette circonstance doit donc produire, dans la disposition des lignes de repos, une variété encore bien plus grande que celle qu'on observe pour le son fondamental, et qui augmente encore pour les harmoniques plus élevés. Malgré cela, les systèmes nodaux conservent toujours les mêmes caractères que ceux du mouvement

le plus simple, c'est-à-dire que les lignes nodales peuvent ou non être rampantes dans les cylindres et dans les verges carrées. En général, on peut dire que près des plans de contraction, quel qu'en soit le nombre, tout se passe d'une manière analogue à ce qui a lieu au milieu de la longueur, lors du son fondamental. De même que pour ce dernier, l'isochronisme des oscillations des deux mouvemens, lorsqu'il n'existe pas tout d'abord, s'établit par de légères modifications dans la longueur des parties vibrantes. La fig. 43 représente quelques uns des modes de division qu'on observe le plus fréquemment dans les verges à section rectangulaire, pour le premier harmonique; et la fig 44 ceux du deuxième harmonique.

Quant à la longueur des parties vibrantes, elle se déduit naturellement de celle des parties vibrantes du mouvement qui donne le son fondamental. En effet, pour le deuxième harmonique, tout se passant, par rapport aux vibrations longitudinales, comme si la longueur de la verge était diminuée de moitié, il est clair que les longueurs des parties vibrantes du mouvement concomitant devront être celles d'une verge qui serait de moitié plus courte et dont la section serait la même; mais lorsque l'épaisseur reste invariable, ces longueurs sont proportionnelles à la racine carrée de la longueur des verges; donc, pour le deuxième harmonique, elles seront à celles du premier comme 1 est à la racine carrée de deux. En un mot, en désignant par l'unité la longueur des parties vibrantes du son fondamental, celle des parties vibrantes des harmoniques sera exprimée par la racine carrée des fractions $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{4}$, etc. : ce qui est d'ailleurs conforme à l'expérience.

Les observations générales que nous venons de faire sur les modes de divisions harmoniques des verges, s'appliquent également à ceux des bandes, avec cette différence que les longueurs des parties vibrantes étant ici simplement proportionnelles à celle des bandes ou des fils, elles doivent devenir moitié moindres pour le premier harmonique, égales au tiers pour le second, et ainsi de suite : c'est-à-dire qu'elles doivent être proportionnelles aux intervalles qui séparent les plans de contraction du mouvement longitudinal. Toutefois cette loi ne se vérifie jamais avec une grande exactitude, les longueurs des parties vibrantes étant toujours un peu plus grandes qu'il ne le faudrait, et d'autant plus que l'harmonique dont il s'agit est plus élevé dans la série. La raison de cette différence est simple ; car à mesure que ces parties deviennent plus nombreuses, et par conséquent plus courtes, elles s'éloignent de plus en plus des conditions de flexibilité parfaite, qui seraient nécessaires pour que la loi s'observât avec rigueur. Il est à noter que, dans les bandes minces, ainsi que dans les cordes d'un très petit diamètre, le nombre des ventres du mouvement concomitant est quelquefois très grand, surtout quand la tension est faible et qu'on considère un harmonique un peu élevé. Ainsi, pour une bande de cuivre de $3^{m},416$ de longueur, de $3^{mm},48$ de largeur, et de $0^{mm},50$ d'épaisseur, qui se divisait harmoniquement en quatre parties, et qui était tendue par un poids de 10 kil., le nombre des ventres du mouvement concomitant était de 134.

TROISIÈME PARTIE.

De l'influence que l'état propre des corps exerce sur le mouvement concomitant des vibrations longitudinales, et de la force développée par suite des ébranlemens vibratoires des corps.

§ I. Influence de l'écrouissage, de la tension, du recuit, de la structure intime, de la température et du temps.

Il arrive quelquefois, ainsi que nous en avons déjà fait l'observation, que des verges qui vibrent longitudinalement ne présentent aucune ligne nodale, et que le sable dont on les recouvre ne fait que s'agiter sur lui-même, sans être le siége d'aucun mouvement de translation. Dans les cas de cette nature, le son a moins de pureté et d'intensité qu'à l'ordinaire; ce sont surtout les verges de métal tirées à la filière, et celles de glace qui présentent ce phénomène : pour le faire disparaître, il suffit presque toujours de recuire les verges, aussitôt après les lignes nodales se dessinent parfaitement. Par une tension un peu forte, on peut constituer, à volonté, une bande de métal, même lorsqu'elle est recuite, dans un état analogue; mais en la faisant vibrer pendant quelques instans, on voit bientôt les lignes nodales se tracer nettement.

Il semble qu'on puisse tirer de ces faits les conséquences suivantes : premièrement, que par l'étirage à la filière, les métaux sont constitués dans un état de tension qui ne s'efface pas après que la cause qui le produisait a cessé; deuxièmement, que les bandes de glace peu-

vent aussi, par le mode de leur refroidissement, ou peut-être par suite de leur polissage, se constituer dans un état d'extension forcée ; troisièmement, enfin, que les vibrations longitudinales elles-mêmes peuvent modifier d'une manière notable l'arrangement moléculaire des corps, puisque les inflexions transversales ne peuvent s'établir dans une bande de métal fortement tendue et d'une longueur déterminée, que quand elle a vibré pendant quelque temps.

Cette dernière conséquence peut d'ailleurs s'établir d'une manière extrêmement frappante par une expérience bien simple. Si l'on tend horizontalement une bande étroite de métal bien recuite, ou un fil cylindrique (la forme est indifférente), que par un bout elle soit invariablement fixée, et que par l'autre, qui supporte le poids tendant, elle passe sur une poulie très mobile, on la verra s'alonger d'une quantité considérable pendant tout le temps qu'elle sera le siége de vibrations longitudinales. Des bandes de cuivre de 7 à 8 millim. de largeur, d'un millimètre d'épaisseur et d'environ 3 mètres de longueur, peuvent s'alonger ainsi de 15 à 20 centimètres, lorsqu'elles sont tendues par un poids de 30 ou 40 kilogr.

On conçoit que, quand un corps vibre longitudinalement, comme il est le siége de contractions et d'alongemens périodiques, s'il se trouve en même temps soumis à une force étrangère qui tende à écarter ses molécules, tandis qu'elles le sont déjà par le fait des vibrations, presque autant qu'elles le peuvent être sans que l'élasticit[illegible]e forcée, elles doivent nécessairement s'éca[illegible]ière permanente. Par rapport aux ap-

est justement égal à celui qui convient à l'un des modes de division des vibrations tournantes, les systèmes nodaux sont composés d'une ligne nodale longitudinale, coupée par un plus ou moins grand nombre de lignes transversales (*fig*. 37); mais cet isochronisme se rencontre rarement, et presque toujours ces systèmes sont déformés comme fig. 38, 39, 40 et 41 : circonstance qui s'explique d'ailleurs facilement. En effet, comme nous l'avons fait voir dans un travail précédent (1), les modes de division des vibrations tournantes peuvent se transformer graduellement et de diverses manières, en ceux des vibrations normales ordinaires. Pour que l'isochronisme du mouvement normal et du mouvement longitudinal puisse s'établir, il pourra donc se faire que le système nodal soit ainsi un passage entre les deux espèces de modes de division, et c'est aussi ce qui a lieu le plus ordinairement.

D'après cela, on voit que le nombre des systèmes nodaux de cette espèce est très grand et indéterminable ; et si l'on fait attention en outre que les modes des vibrations tournantes peuvent, comme ceux des vibrations transversales, présenter un nombre pair ou impair de lignes transversales, et que pour chacun de ces types les inflexions, sous l'influence des vibrations longitudinales, peuvent se faire de plusieurs manières, on concevra sans peine que ces systèmes nodaux doivent être extrêmement variés.

---

(1) *Notes sur les modes de division des corps en vibration; Annales de Chimie et de Physique*, t. XXXII, p. 384.

bandes et des fils de cuivre dont l'extrémité supérieure était attachée à un point fixe, et à l'extrémité inférieure desquels on suspendait des poids plus ou moins forts. Ces bandes et ces fils, dont la longueur à mesurer était de $0^m,8$, avaient été préalablement divisés en huit parties égales par des traits extrêmement fins, faits à l'aide d'une pointe. Pour mesurer ces intervalles d'un décimètre chacun, on a fait usage d'une lunette micrométrique horizontale, mobile sur une règle verticale divisée et armée d'un vernier qui donne les cinquantièmes de millimètres, ce qui permet d'estimer facilement les centièmes. Cette lunette, étant posée sur une base immobile, et étant distante de la bande à mesurer, il devenait indifférent que le point auquel la bande était attachée changeât ou non de position, lorsqu'on augmentait ou qu'on diminuait les poids qui opéraient l'alongement : la facilité qu'on avait, à chaque opération, de vérifier si le trait supérieur de la bande était changé de place, éloignait toute espèce d'erreur provenant de cette cause. Les tableaux suivans présentent les résultats de trois expériences de cette espèce qui ont été faites, les deux premières sur des bandes de cuivre, et la dernière sur un fil également de cuivre. La longueur que les intervalles avaient pour un poids tendant de 10 kilogram., a été prise pour unité dans la détermination des alongemens, attendu que ce poids était nécessaire pour faire disparaître quelques légères inflexions que les bandes et le fil présentaient.

serrer dans les mâchoires de l'étau, sans avoir de déformation à craindre, même sous une très forte pression; ensuite, il ne faut employer que des étaux très lourds, de 40 ou 50 kil., au moins.

Des phénomènes tout-à-fait analogues à ceux que présentent les verges fixées à une extrémité s'observent sur celles qui sont fixées aux deux extrémités. Le mouvement longitudinal y est le même que celui d'une colonne d'air qui résonne dans un tuyau bouché aux deux bouts, et le mouvement concomitant se compose d'inflexions transversales alternatives, qui ne se font que d'un seul côté de l'axe, et qui s'accompagnent de systèmes nodaux résultant de la disparition d'un certain nombre des lignes du mouvement transversal ordinaire, dont les verges ainsi fixées sont susceptibles : mouvement qui serait isochrone à celui des vibrations longitudinales. Nous croyons inutile d'entrer dans de plus grands détails à ce sujet.

§ VII. Systèmes nodaux des bandes et des cordes tendues qui vibrent longitudinalement.

Les subdivisions harmoniques des bandes et des cordes qui vibrent transversalement sont, comme on sait, toutes égales entre elles : par conséquent, il en sera de même lorsque ces subdivisions seront produites par les contractions et les alongemens qui constituent les vibrations longitudinales : seulement les intervalles des nœuds d'une même face étant doubles de la longueur des parties vibrantes dont le nombre d'oscillations est isochrone à celui des oscillations longitudinales, il y aura toujours

aux extrémités de la bande, soit sur une face, soit sur l'autre, une demi-partie vibrante. Ainsi, sur une face, toutes les parties vibrantes seront égales; et sur l'autre, il y aura à chaque extrémité une demi-partie vibrante; ou bien, sur une face, il y aura une demi-partie vibrante à un bout, et il y en aura également une à l'autre bout, mais sur la face opposée. Quant à ce qui se passe aux extrémités, les cordes ou fils cylindriques présentent une disposition semblable; mais de plus, on y retrouve des systèmes nodaux analogues à ceux des cylindres rigides, c'est-à-dire composés ou non de lignes nodales rampantes.

De même que pour les verges, il peut arriver ici que le son longitudinal tombe entre deux sons du mouvement transversal concomitant. Alors, l'isochronisme s'établit au moyen d'un léger changement dans la position des lignes nodales, et les parties vibrantes des extrémités deviennent plus longues ou plus courtes qu'elles ne le seraient, si l'unisson existait préalablement.

§ VIII. Systèmes nodaux résultant de la coexistence des vibrations longitudinales et des vibrations tournantes.

Comme nous l'avons fait voir dans la première partie de ce Mémoire, les contractions et les alongemens qui constituent les vibrations longitudinales peuvent produire, dans les verges larges et minces, des inflexions alternatives, non seulement dans le sens de l'épaisseur, mais encore, et en même temps, dans les deux moitiés de la largeur. Lorsque les dimensions des verges sont telles que le nombre de leurs vibrations longitudinales

d'autre de la position d'équilibre ; tandis que le premier mouvement consiste en des flexions qui n'ont lieu que d'un seul côté, et qui s'accompagnent d'un mouvement moléculaire parallèle aux faces des verges ou des bandes, qui donne lieu à une disposition alternative de lignes nodales qui peuvent être dérangées avec une facilité extrême.

Lorsque les verges ou les bandes à faces parallèles, qu'on fait vibrer longitudinalement, ne sont pas trop éloignées des conditions de l'homogénéité, le sable dont on les recouvre se meut toujours suivant des directions parallèles à leurs arètes : c'est ainsi que les choses se passent pour les verges de verre ou de métal qui n'ont d'ailleurs aucun défaut de structure. La régularité de ce mouvement du sable est surtout frappante dans les verges de métal qui ont été recuites avec soin, après avoir été tirées à la filière. Néanmoins on rencontre souvent des verges de métal sur lesquelles on observe des mouvemens obliques du sable ; mais il suffit de les redresser avec soin et de les recuire de nouveau pour que le sable se meuve ensuite parallèlement aux arètes. On peut donc conclure de là que, dans les corps homogènes, ce parallélisme est une condition inhérente à la nature même du mouvement, et on concevra facilement qu'on ne doit pas le rencontrer dans les corps dont la résistance à la flexion, à l'extension, à la compression, n'est pas la même dans tous les sens. C'est ainsi que les verges de bois, même de sapin, présentent presque toujours des lignes nodales plus ou moins inclinées et des mouvemens obliques du sable, dont les grains décrivent parfois des courbes fort compliquées.

Pour qu'une verge, d'ailleurs homogène, et qui présentait des lignes nodales dirigées perpendiculairement à ses arètes, n'en présente plus que d'inclinées, il suffit de la plier un peu, puis de la redresser plus ou moins parfaitement : une simple pression exercée vers le milieu de sa longueur, avec les doigts, surtout si on les place de manière à la fléchir légèrement, peut encore amener le même résultat. Il n'est donc pas étonnant que des verges de bois, surtout quand elles sont un peu grosses, présentent des mouvemens et des lignes obliques, car les fibres des bois étant bridées plus ou moins à certaines places qu'à d'autres, les couches ligneuses étant inégales d'épaisseur, inclinées sur les faces des verges, plus rapprochées, plus minces dans la partie qui était tournée vers le cœur de l'arbre, il y a là plus de conditions qu'il n'en faut pour détruire la régularité du mouvement.

D'après ce qui précède, on concevra facilement à quelles erreurs on pourrait s'exposer, si, dans des recherches sur les vibrations longitudinales, on faisait usage de pinces en bois ou en métal pour fixer les verges qu'on met en expérience : rien ne peut remplacer une main exercée, qui laisse à propos à la verge qui résonne toute la liberté dont elle a besoin, surtout pour que l'amplitude de ses oscillations devienne aussi grande que possible. Il n'est pas indifférent non plus de serrer les verges dans un sens ou dans l'autre : ainsi, si elles sont plates, par exemple, il faut les saisir seulement par les tranches, afin de ne pas gêner les inflexions des grandes faces ; et ce sont aussi les tranches seules qu'il faut frotter avec le m[illegible] drap ou avec les doigts.

[illegible] quelquefois des verges de verre ou de

métal dont le son n'est ni pur ni intense, et dont les lignes nodales changent un peu de position et de direction avec l'énergie de l'ébranlement : cet état indique constamment ou une irrégularité dans la forme, ou une structure hétérogène, ou une discontinuité de la substance propre des verges. Cette observation pourrait être avantageusement utilisée pour l'essai des verges de métal qu'on emploie dans les machines ou dans les constructions : on s'assurerait par là, et sans les soumettre à des épreuves qui ne manquent pas de les désorganiser, qu'en effet elles sont aptes à résister aux efforts qu'on veut leur faire supporter.

L'écrouissage, le recuit et la structure intime ayant une si grande influence sur la disposition des lignes nodales du mouvement concomitant des vibrations longitudinales, on pouvait présumer que les variations de température apporteraient aussi des modifications, soit dans les longueurs des parties vibrantes, soit même dans l'espèce du mouvement transversal concomitant. C'est aussi ce qui arrive, et l'on voit souvent des verges, dont le système nodal était d'abord formé de lignes disposées en accolades (fig. 38), ne plus présenter qu'un système composé de lignes droites, et cela à l'occasion d'un changement de température souvent très léger.

Des transformations du même genre peuvent aussi être la conséquence de modifications apportées par le temps à l'arrangement même des molécules. J'ai souvent observé que des verges, sur les faces desquelles j'avais, à une certaine époque, dessiné les lignes qu'elles présentaient alors, en offraient de disposées tout autrement quelques semaines, quelques mois, quelques années après.

§ II. De la production des vibrations longitudinales et de la force qu'elles développent.

L'extrême facilité avec laquelle les vibrations longitudinales peuvent être engendrées est sans aucun doute l'un des phénomènes les plus remarquables de l'acoustique, ou plus exactement de la physique moléculaire. Ainsi il suffit de passer légèrement les doigts mouillés sur un tube de verre de deux ou trois mètres de longueur et de quelques centimètres de diamètre, pour qu'il devienne aussitôt le siége d'un mouvement assez énergique, pour qu'une balle de plomb placée dans son intérieur soit vivement entraînée, même contre l'action de la pesanteur, lorsque le tube est incliné de plusieurs degrés à l'horizon. De même, dans l'expérience de la page 344 (*fig.* 1re), où une verge de métal est en partie plongée dans le mercure, un ébranlement longitudinal, même très faible, suffit pour que le mercure, qui est en contact avec le bout de la verge, soit lancé, sous forme de gouttelettes très fines, à plus de deux mètres de distance.

La violence des chocs produits ainsi par suite des alongemens périodiques des verges peut encore être établie de plusieurs autres manières : par exemple, en approchant de l'extrémité d'une verge en vibration, et maintenue dans une direction horizontale, la boule d'un pendule, laquelle est quelquefois chassée avec une grande énergie lorsque le contact s'établit au moment même où l'alongement commence. Un autre fait plus remarquable encore [illegible] d'un petit tube de verre fixé à une

poutre et qu'on fait vibrer longitudinalement avec les doigts mouillés, et dont les impulsions périodiques et successives suffisent pour ébranler la poutre dans toute sa masse et pour y produire des vibrations dont l'amplitude est tellement grande, que du sable versé à pleine main sur l'une des faces de la poutre est aussitôt entraîné vers les lignes de repos qu'il dessine avec une grande netteté.

De tels effets paraissent disproportionnés à la cause qui les produit ; et d'un autre côté, ainsi que nous allons le voir, la quantité dont s'alongent et se raccourcissent les corps qui vibrent longitudinalement paraît énorme, eu égard à la force qu'il faudrait employer pour comprimer ou alonger directement ces corps de la même quantité. Pour déterminer cet alongement, nous avons fait usage du procédé suivant : la verge en expérience était d'abord fixée par le milieu de sa longueur, dans une direction horizontale, sur une masse de plomb d'environ 80 kilo., au moyen d'une certaine quantité de mastic qui formait autour d'elle une sorte de bourrelet d'un à deux centimètres d'épaisseur. Un sphéromètre était disposé de telle manière, sur un support, que sa vis étant horizontale, on pouvait en approcher le bout jusqu'au contact de l'extrémité même de la verge ; alors on lisait sur le limbe le numéro de la division correspondant à l'index ; puis, faisant vibrer la verge, après avoir préalablement détourné la vis, on ramenait celle-ci avec précaution jusqu'à ce qu'on entendît une suite de petits battemens résultant des chocs périodiques de la verge contre le bout de la vis ; en lisant de nouveau sur le limbe à quelle division correspondait l'index, on en concluait la quantité

dont la verge s'alongeait pendant ses vibrations. Il est clair que, par cette méthode, on ne pouvait jamais obtenir des alongemens plus grands qu'ils n'étaient en réalité; et qu'au contraire ils étaient toujours un peu trop faibles. d'autant plus qu'on avait soin de n'ébranler la verge qu'en tirant, et jamais en poussant. Le tableau suivant présente les résultats de quelques expériences de cette espèce; la cinquième colonne indique l'alongement total, ou la somme des alongemens aux deux extrémités à la fois. Il est à noter que les nombres qui y sont contenus ne peuvent pas être considérés comme absolus, qu'ils sont seulement relatifs à l'énergie de l'ébranlement, et qu'ils seraient en général plus grands si les verges n'eussent pas été maintenues par un corps résistant au milieu de leur longueur, circonstance qui, sans aucun doute, diminuait l'amplitude de leurs oscillations.

Verges à section rectangulaire.

Substances.	Longueur.	Largeur.	Épaisseur.	Alongement.	Vitesse du son.
	m	mm	mm	mm	
Cuivre.	1,302	5,6	5,6	0,292	11,15
Laiton.	2,000	20,7	10,7	0,583	10,40
Laiton.	1,302	5,6	5,6	0,250	10,69
Laiton.	1,504	12,0	5,0	0,280	10,42
Laiton.	0,762	12,0	5,0	0,145	10,55
Laiton.	1,007	12,0	6,0	0,190	10,40
Laiton.	1,005	12,0	5,0	0,184	10,40
Fer	1,302	5,6	5,6	0,220	15,03
Acier tendre. . . .	1,302	5,6	5,6	0,176	15,10
Acier fondu	1,302	5,6	5,6	0,288	15,05
Verre, gl[illegible]	1,956	37,0	7,94	0,398	16,05
Sapin de [illegible]	[illegible]65	19,1	12,2	0,460	16,54
Sapin d[illegible]	[illegible]0	21,0	8,1	0,268	16,39

Verges cylindriques.

Numéros.	Substances.	Longueur.	Diamètre.	Alongement.	Vitesse du son.
		m	mm	mm	
1	Laiton . . .	1,313	22,78	0,305	10,39
2	Laiton . . .	1,407	34,95	0,260	10,39
3	Verre. . . .	0,966	9,80	0,204	12,39
4	Verre. . . .	1,157	15,32	0,260	12,12
5	Verre. . . .	0,938	7,55	0,216	15,39
6	Verre. . . .	0,966	29,10	0,210	12,45
7	Verre, tube	3,083	extér. 27,0 intér. 21,6	0,652	11,86

Des expériences contenues dans ces tableaux, on peut conclure, premièrement, que les alongemens sont proportionnels à la longueur des verges; deuxièmement, qu'ils sont en général d'autant plus grands que la vitesse de propagation du son est moindre; troisièmement, enfin, que leur valeur est la même, quelle que soit la section des verges.

Au premier abord, cette dernière loi parait inexplicable; car, dans le cas où les verges sont soumises à des forces ordinaires, telles que des poids, les alongemens sont en raison inverse de l'aire de la section. Mais il est facile de voir que la force a alors une valeur déterminée qu'elle n'a pas dans le cas de l'alongement par les vibrations. En effet, lorsqu'on frotte une verge avec un morceau de drap mouillé ou recouvert de poudre de colophane, les molécules qui forment la surface même de la verge, entraînées d'abord dans le sens du frottement, puis ensuite abandonnées à elles-mêmes, tendent à revenir à leur première position après avoir fait un certain nombre

d'oscillations ; mais elles ne peuvent pas osciller ainsi autour de leur position d'équilibre sans que les couches de molécules sous-jacentes ne participent à leur ébranlement ; le mouvement doit donc se propager jusqu'à l'axe de la verge avec une diminution dans l'amplitude des oscillations, si le frottement ne dure qu'un instant très court ; mais s'il est continué pendant un temps suffisamment long, eu égard aux dimensions transversales de la verge ; alors les molécules de l'axe finiront par être le siége d'oscillations dont l'amplitude sera aussi grande que celle des oscillations des molécules de la surface. Une verge d'un diamètre considérable finira donc par s'alonger et se contracter, dans toute sa masse, comme une verge d'un diamètre très petit, seulement il faudra la frotter plus long-temps et même rendre le frottement plus rude en la serrant davantage.

Maintenant, pour pouvoir estimer, en poids ou en atmosphère, la force qui serait susceptible d'alonger une verge autant qu'elle peut l'être par les vibrations seules, il faudrait connaître exactement les lois de l'extension des verges par des poids, eu égard à leur longueur, à leur diamètre, et à la substance dont elles sont formées. La lunette micrométrique dont nous avons parlé page 386, offrant un moyen aussi prompt qu'exempt d'erreur pour déterminer cet alongement, nous avons fait tirer, par un habile tréfileur, des verges cylindriques de cuivre, de laiton, de fer, et d'acier dont les dimensions sont relatées dans le tableau ci-dessous, et nous avons mesuré avec soin les quantités dont elles se sont alongées sous des poids de 5, 10, 15, 20, 25 et 30 kilogrammes, à la température de 6 à 7° ce [illegible] s avons également soumis au même

mode d'expérimentation trois tiges cylindriques de verre, bien droites, sans bulles et sans nodosités. Les verges de métal étaient montées à vis sur des anneaux dont l'un était destiné à leur suspension à un point fixe, tandis qu'à l'autre était suspendu un plateau sur lequel on pouvait placer les poids tendans. Quant aux cylindres de verre, on avait pratiqué à chacune de leurs extrémités un renflement au col duquel étaient attachées, avec du cordonnet de soie, deux petites bandes de cuivre qui formaient l'anse, et qui tenaient lieu des anneaux des verges de métal.

Substances.	Dimensions.		Poids tendans							Vitesse de propagation du son.
	Longueur totale.	Diamètre.	0 k.	5 k.	10 k.	15 k.	20 k.	25 k.	30 k.	
			Longueur de la partie mesurée							
	m	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	
Cuivre	1,5190	2,77	950,53	950,59	950,65	950,71	950,77	950,84	950,90	12,21
Cuivre	1,5190	2,77	475,25	475,28	475,33	475,36	475,38	475,42	475,45	12,21
Cuivre	1,3000	1,30	950,59	950,84	951,16	951,45	951,70	952,00	952,27	»
Laiton	1,5165	2,90	950,82	950,90	950,97	951,04	951,12	951,20	951,27	10,56
Acier .	1,5184	2,77	950,25	950,29	950,34	950,38	950,41	950,46	950,50	15,22
Fer. .	1,5150	2,90	950,50	950,54	950,57	950,60	950,62	950,65	950,68	15,17
Verre.	0,976	3,817	936,69	936,76	936,83	936,91	936,96	937,04	937,12	16,28
Verre	0,959	4,075	937,04	937,12	937,16	937,22	937,27	937,34	937,39	16,11
Verre.	0,980	7,55	937,39	937,40	937,43	937,45	937,46	937,48	937,50	15,39

Au premier coup d'œil, la comparaison des alongemens et des poids tendans montre que les premiers sont proportionnels aux seconds : aussi, si l'on met ces résultats sous une forme géométrique, en prenant pour abscisses des longueurs égales représentant les poids tendans, et pour ordonnées les alongemens, trouve-t-on que la ligne construite ainsi est une droite, sauf quelques pe-

tites irrégularités qu'on peut négliger sans inconvénient, attendu que la marche générale du phénomène est une garantie de l'exactitude de chaque résultat en particulier. Au reste, cette loi de la proportionnalité des alongemens aux poids tendans a été établie par plusieurs expérimentateurs, ainsi que celles des alongemens proportionnels à la longueur des verges, et en raison inverse de l'aire de la section, qu'on peut déduire de la comparaison des alongemens des trois verges de cuivre, lesquelles diffèrent par la longueur et par le diamètre. Toutefois, il faut noter, relativement à ces deux dernières lois, que les irrégularités de structure empêchent souvent qu'elles ne se vérifient avec une grande exactitude; et on se fera une idée précise des écarts qu'on peut rencontrer en se reportant aux tableaux des pages 387 et 388, où l'on voit des portions égales d'une même bande ou d'un même fil s'alonger de quantités très différentes sous le même poids.

Maintenant, si l'on calcule, d'après ces données, les poids qu'il aurait fallu employer pour alonger les verges des tableaux des p. 394 et 395 de la même quantité qu'elles l'étaient par les vibrations seules, quantités qui sont indiquées dans la dernière colonne de ces tableaux, on trouve des nombres qui ne s'élèvent pas à moins de 900 kilogrammes pour le cylindre de verre n° 6 du deuxième tableau, et à moins de 1700 kilogrammes pour le cylindre de laiton n° 2.

Ces divers faits conduisent directement à cette conséquence qu'un léger dérangement dans l'état d'équilibre des molécules des corps peut donner lieu à un développement [illegible] considérable; résultat dont on peut

se faire une idée plus ou moins vague en comparant les molécules des corps solides, sollicitées par des forces qui s'entredétruisent, à des ressorts tendus auxquels l'ébranlement vibratoire rend la liberté d'agir. Mais combien d'autres actions peuvent se joindre à celle-là! la chaleur, l'électricité, ne sont peut-être pas étrangères à ce phénomène, auquel jusqu'ici on n'a pas fait attention, et qui cependant se présente souvent à l'observation. Ainsi l'on sait que le bruit du canon est encore perceptible à une distance de cinquante et même de soixante lieues; ce qui prouve qu'un ébranlement vibratoire, dont l'énergie n'a rien d'extraordinaire, peut se propager, par les corps solides, à des masses dont l'étendue est énorme. Toutefois, il faut noter qu'un simple choc, qu'un seul ébranlement ne produirait pas cet effet; et que, si le bruit du canon se propage si loin, c'est qu'il s'en faut beaucoup qu'il résulte d'un choc unique. En effet, une oreille un peu exercée peut distinguer facilement le degré d'acuité ou de gravité d'un son aussi bref que celui auquel les explosions donnent lieu : il faut donc que ces sortes de sons se composent au moins de quatre oscillations simples et isochrones, puisqu'au dessous de ce terme les sons ne sont plus comparables (1). L'inflammation d'un mélange d'hydrogène et d'oxigène, dans les proportions nécessaires pour faire l'eau, donne lieu à une explosion extrêmement violente et brève; néanmoins, si l'on forme avec ce mélange, insufflé dans de l'eau de savon, deux bulles dont les diamètres soient comme un est

(1) *Notes sur la sensibilité de l'organe de l'ouïe; Annales de Chimie et de Physique*, t. XLIV, p. 337.

à deux, et qu'on y mette le feu successivement, on aura bien nettement la sensation de l'octave, les nombres des vibrations des masses de gaz de forme semblable étant proportionnels aux dimensions linéaires de ces masses. Ainsi il n'est pas douteux que les explosions produisent des ébranlemens périodiques dont le nombre n'est pas moindre que quatre et s'élève peut-être beaucoup plus haut. C'est donc à une pareille succession d'ébranlemens isochrones qu'il faut attribuer que le bruit du canon s'étende à des distances si considérables.

Enfin, il est encore un fait, déjà connu depuis plusieurs années, qui montre d'une manière frappante combien est grande la force développée par les vibrations longitudinales : il consiste en ce que les corps qui sont le siége de ce genre de mouvement peuvent se fracturer, souvent à plusieurs places à la fois, lorsque l'amplitude des oscillations dépasse une certaine limite. Des tubes de verre et des verges de glace, de deux ou trois mètres de longueur, ou même beaucoup plus courts, mais d'un diamètre un peu fort, se brisent avec une grande facilité. J'ai cru reconnaître que quand cela arrivait, les verges faisaient toujours entendre, au moment même de la fracture, le son à l'octave grave dont nous avons parlé dans la première partie de ce Mémoire; et Saint-Ange, qui a le premier observé ce phénomène en 1820, avait fait la même remarque. Il s'ensuivrait que la fracture arrive par suite de la grande amplitude des inflexions transversales produites par les contractions longitudinales.

Résumé.

Les faits contenus dans ce travail conduisent à quelques résultats généraux qu'il ne sera pas inutile de rappeler ici sommairement.

Premièrement. Les lignes nodales indiquées par le sable, ou par tout autre procédé, sur les faces des corps qui exécutent des vibrations longitudinales, sont produites par des inflexions alternatives engendrées périodiquement par les contractions longitudinales et qui s'effacent à chaque dilatation. Ces inflexions périodiques constituent une espèce particulière de mouvement normal qui ne se compose que de demi-oscillations dont le nombre est toujours égal à celui des vibrations longitudinales elles-mêmes, et qui sont caractérisées par une disposition alterne de lignes nodales dont l'intervalle, sur deux faces opposées, est le même que celui des lignes de repos du mouvement transversal ordinaire qui donnerait le même son. Elles donnent lieu, à l'instant où elles s'établissent, à un mouvement moléculaire qui est toujours parallèle aux faces et aux arêtes des verges, mais qui est de sens contraire de part et d'autre des lignes de repos. Ainsi, quand une verge vibre longitudinalement, elle est le siége, d'abord, d'un mouvement de contraction et d'alongement analogue à celui des colonnes d'air qui résonnent dans des tuyaux ; ensuite d'un mouvement de flexion transversal analogue à celui qui est produit brusquement dans une verge comprimée dans le sens de sa longueur ; et enfin d'un mouvement moléculaire longi-

tudinal qui est alternativement de sens contraire de part et d'autre de chaque point d'inflexion.

Deuxièmement. Les caractères des systèmes nodaux dépendent particulièrement de la forme des verges, ainsi que du rapport de leurs dimensions transversales entre elles et à la longueur. Ces systèmes sont extrêmement variés, même pour les formes les plus simples, c'est-à-dire, lorsque la section des verges est carrée ou circulaire; les seuls cas où l'on puisse en déterminer le nombre et prévoir l'aspect qu'ils peuvent présenter. En général, ces systèmes sont composés de lignes nodales héliçoïdales qui tournent, soit dans le même sens d'un bout à l'autre des verges, soit en sens contraire dans les deux moitiés de la longueur; ou bien ils sont formés de lignes transversales qui ont une disposition alterne sur les faces ou arêtes opposées des verges, et dont les extrémités tombent perpendiculairement sur deux lignes nodales longitudinales qui occupent deux arêtes diamétralement opposées.

Troisièmement. La comparaison des alongemens des verges, par les vibrations longitudinales et par des poids, montre qu'un léger ébranlement moléculaire peut donner lieu à un développement de force qui paraît énorme, eu égard à la cause qui le produit, et qui est d'autant plus extraordinaire qu'il semble proportionnel à l'aire de la section des verges.

Théorie de la Cémentation;

PAR MM. F. LEPLAY ET A. LAURENT,
Ingénieurs des Mines.

PREMIÈRE PARTIE.

Corpora non agunt nisi soluta.

En examinant les nombreuses réactions qui ont lieu, lorsque l'on met en contact deux corps différens, on ne tarde pas à voir qu'il faut toujours que l'un des deux, au moins, soit à l'état liquide ou gazeux. Cette nécessité de la fluidité de l'un des deux corps n'a pas échappé aux anciens médecins et aux alchimistes, et ce sont eux qui ont érigé en axiome la sentence qui sert d'épigraphe à ce Mémoire.

Un seul corps, le carbone, présente une anomalie frappante dans la plupart de ses réactions. On sait, en effet, qu'il peut réduire un grand nombre de corps oxidés infusibles, sans qu'il soit nécessaire de mettre en contact intime les molécules réagissantes.

L'un de nous a fait voir, dans divers Mémoires publiés dans les Annales des Mines, que, dans les usines de fer, de plomb, de cuivre et de zinc, la réduction des oxides par le charbon n'avait jamais lieu que par un contact très imparfait, et qu'elle se faisait d'autant mieux que ce dernier était plus faible : il en a conclu que le contact était même inutile, et que comme il fallait nécessaire-

ment la présence d'un corps réducteur fluide, celui-ci ne pouvait être que l'oxide de carbone.

Lorsqu'on étudie la cémentation du peroxide de fer, dans les creusets brasqués, on voit que le phénomène de la réduction est bien plus anomal encore. L'on sait, d'après les expériences de M. Berthier, 1° que ce corps passe d'abord à l'état de deutoxide, et que tant qu'il reste au centre un noyau de peroxide, on ne voit apparaître à la surface aucune trace de fer; 2° que pendant que le deutoxide passe à l'état de fer doux, il ne se forme pas de carbure, tant qu'il reste du deutoxide au centre.

Si le carbone solide était l'agent réducteur, il faudrait donc admettre que, dans le premier cas, il traverse une couche de deutoxide d'une épaisseur quelconque, sans la réduire; et que, dans le second, il filtre à travers une masse de fer doux sans la carburer.

Nous ne nous arrêterons pas à réfuter les explications que l'on a cherché à donner de ce phénomène, en supposant un transport du carbone solide, parce qu'elles n'ont jamais été bien explicitement énoncées, et parce que nous avons des preuves évidentes à donner à l'appui d'une théorie tout-à-fait opposée.

Action de l'oxide de carbone sur diverses combinaisons oxidées.

En parcourant les divers traités de métallurgie, on ne trouve mentionné nulle part, d'une manière spéciale, l'oxide de carbone comme corps désoxidant. Quelques auteurs ont bien indiqué que les mines de fer étaient *en part*   par les gaz carburés qui se dégagent

des hauts fourneaux; mais ils nous laissent dans l'incertitude, et nous ne savons si c'est par l'hydrogène, l'hydrogène carboné, l'oxide de carbone, ou par diverses vapeurs combustibles qui peuvent se dégager d'un charbon imparfaitement calciné.

Dans les divers ouvrages de chimie, on ne parle pas de l'action de l'oxide de carbone sur la plupart des oxides ni sur les sels. Enfin tous les auteurs qui ont traité de la réduction de l'oxide de fer n'ont jamais indiqué que cette opération se fît autrement que par le transport du carbone solide dans les creusets brasqués et par le contact dans les hauts fourneaux; et aucun d'eux n'a pu donner une explication de la séparation que l'on a toujours soin d'établir dans ceux-ci, entre le charbon et les oxides à réduire.

A défaut d'expériences positives, on pouvait déjà présumer que l'oxide de carbone était capable de désoxider la plupart des oxides réductibles par l'hydrogène. On sait, en effet, que divers oxalates donnent, par la calcination, un métal, un sous-oxide ou un carbure, pendant qu'il se dégage ordinairement des volumes égaux d'oxide de carbone et d'acide carbonique : c'est ainsi que l'on se procure le cobalt, le nickel, le carbure de cérium, etc. Au reste, les expériences suivantes ne laisseront aucun doute sur le rôle que joue l'oxide de carbone dans presque tous les cas où l'on emploie le charbon.

Nous avons introduit dans un tube de porcelaine, placé dans un fourneau, divers oxides et divers sels; nous y avons fait passer un courant d'oxide de carbone sec, préparé avec le bioxalate de potasse et l'acide sulfurique

rique, et nous avons obtenu les résultats suivans, à la température de 25 à 30° du pyromètre de W.

Du peroxide de fer pur, précipité d'une dissolution nitrique par l'ammoniaque, a donné du fer doux parfaitement malléable.

Un morceau d'hématite et un cristal de fer oligiste ont été réduits de même. Ayant retiré ceux-ci vers le milieu de l'opération, nous les avons trouvés convertis en deutoxide très compacte recouvert d'une pellicule de fer doux.

Les oxides de cobalt, de nickel et d'étain, ont été ramenés à l'état métallique.

L'acide tungstique a été changé en tungstène.

Mais les oxides de cerium, de chrôme et de titane, n'ont pas éprouvé d'altération.

Des cristaux de sulfate de baryte et de chaux ont été complétement convertis en sulfures.

La température à laquelle cette réduction s'opère, paraît être la même que celle qu'exige l'hydrogène dans les mêmes circonstances. Nous avons fait marcher ensemble deux appareils, l'un dégageant de l'hydrogène, et l'autre de l'oxide de carbone; ces gaz se rendaient dans deux tubes de verre légèrement chauffés sur une même grille et renfermant de l'oxide de fer. Celui-ci a été réduit avec la même facilité dans les deux tubes.

Théorie de la désoxidation par cémentation.

Afin de prouver que l'oxide de carbone est l'agent rédu[illegible]s creusets brasqués, nous avons fait l'exp[illegible]te, qui démontre que le charbon

solide n'entre pour rien dans ce phénomène. Cette expérience est même, au premier aspect, assez piquante pour mériter d'être répétée dans les cours publics.

Nous avons introduit, dans un tube de porcelaine, un cristal de peroxide de fer placé dans une petite capsule alongée de platine ; en avant et dans le même tube, nous avons mis un morceau de charbon placé également dans une capsule de platine. Une des extrémités du tube était fermée, l'autre était munie d'un tube qui se rendait sous des éprouvettes dans une cuve à mercure. La température a été portée à environ 30 à 35° du pyr. W. Pendant toute la durée de l'opération, il s'est dégagé un mélange d'oxide de carbone et d'acide carbonique. Le volume du premier a toujours été plus grand que celui du second, et celui-ci diminuait à mesure que l'opération approchait de sa fin.

L'expérience terminée, nous avons retiré l'oxide de fer parfaitement réduit à l'état métallique, bien que l'oxide et le charbon n'aient pas été mis en contact.

Il est très facile de concevoir cette réaction : il suffit, pour qu'elle ait lieu, qu'il existe dans le tube une seule molécule d'oxigène à l'état gazeux ; avec le charbon, elle forme de l'oxide de carbone qui se porte sur l'oxide de fer et se change en acide carbonique ; celui-ci se reporte sur le charbon, puis sur l'oxide de fer, et ainsi de suite. La quantité de l'oxide de carbone va donc toujours en doublant : de là le dégagement de gaz qui se manifeste pendant toute la durée de l'opération ; et si la quantité d'oxide de carbone devient dominante, cela tient évidemment à ce que, si une certaine proportion d'oxide de carbone et d'acide carbonique suffit, dans le commencement,

pour ramener le peroxide de fer à l'état de deutoxide, cette proportion ne suffit plus pour transformer ce dernier en métal.

S'il était possible d'opérer dans un vide parfait, ou dans un tube plein de gaz azote, cette réaction serait impossible. Nous avons tenté de faire cette dernière expérience, et nous avons seulement remarqué que la réaction était beaucoup plus lente. Mais il était impossible qu'il en fût autrement : car comment avoir de l'azote ne renfermant pas mathématiquement un seul atome d'oxigène? et quand même cela serait encore possible, comment se procurer du charbon qui ne renfermerait pas une seule molécule d'eau ou d'hydrogène? ce dernier gaz agirait comme l'oxide de carbone, il se formerait d'abord de l'eau qui se changerait ensuite en hydrogène et en oxide de carbone, puis en eau et en acide carbonique, et ainsi de suite.

Ce qui a lieu dans le tube de porcelaine est exactement ce qui se fait dans les creusets brasqués. Cette expérience démontre donc évidemment que le contact n'est pas nécessaire. On nous a objecté que cela ne prouvait pas qu'il n'eût aucune influence dans le creuset brasqué, et que l'oxide ne fût réduit à la fois par l'oxide de carbone et par cémentation. Mais qu'entend-on par ce mot *cémentation?* C'est un mot inventé pour indiquer une cause inconnue, un effet inexplicable, pour indiquer une anomalie, la seule de cette espèce qui s'offre en chimie.

Nous venons de faire voir que cette anomalie n'était qu'appar[illegible] pourquoi donc voudrait-on continuer à admett[illegible] mystérieuse, lorsqu'il se présente

une explication simple qui rentre dans les lois générales de la chimie?

Nous avons remarqué que la température nécessaire à la réduction de l'oxide de fer par le charbon, sans contact, était supérieure à celle que l'oxide de carbone exige: cela tient à ce que la température à laquelle l'acide carbonique se change en oxide de carbone par le contact du charbon, est supérieure à celle qui est nécessaire à la réduction de l'oxide de fer.

Théorie de la carburation du fer.

Puisque la réduction des oxides s'explique si facilement par la présence de l'oxide de carbone, il était naturel de penser que la carburation des métaux, par cémentation, était également due au contact d'un corps gazeux. Il est vrai que ce dernier phénomène est au premier coup d'œil moins difficile à concevoir dans l'hypothèse de la nécessité d'un contact superficiel que dans la cémentation des oxides. Mais il faudrait encore admettre ici, contrairement à toutes les autres réactions de la chimie, que deux corps solides peuvent réagir l'un sur l'autre, et mieux encore qu'un corps solide peut pénétrer à une profondeur quelconque dans un autre corps solide.

Passant en revue les diverses opérations métallurgiques, par lesquelles on carbure le fer, nous avons cherché quel était le gaz qui pouvait non seulement le carburer, mais encore exister en quantité suffisante, à une température élevée, et pendant long-temps sans se décomp er.

Nous n'avons pas tardé à voir qu'il n'y avait tout au

plus à choisir qu'entre trois gaz : l'oxide de carbone, le cyanogène et l'hydrogène carboné.

Le cyanogène peut bien carburer le fer et exister dans les caisses de cémentation où l'on emploie des matières animales dans le cément. Mais comme la carburation a également lieu sans la présence de ces matières, et comme ce gaz n'existe pas dans les creusets brasqués, nous n'en parlerons pas.

L'hydrogène carboné, comme on le sait, peut parfaitement carburer les métaux; mais si l'on s'en rapporte aux expériences qui ont été faites à ce sujet, ce gaz ne peut exister à une haute température, un temps suffisamment prolongé, sans se décomposer. Et d'ailleurs il n'est pas probable qu'il se trouve en quantité assez grande dans les hauts fourneaux pour carburer le fer.

L'oxide de carbone existe nécessairement, soit dans les caisses de cémentation, soit dans les hauts fourneaux; il est en outre indécomposable par la chaleur. Mais ici il se présente une difficulté : c'est de concevoir comment le fer peut enlever le carbone à son oxide, puisque l'acide carbonique décompose le carbure de fer. Nous avons cherché à nous rendre compte de cette réaction par l'influence des masses.

L'acide carbonique, il est vrai, oxide le fer, mais cela n'a plus lieu lorsque ce gaz est mêlé avec une certaine proportion d'oxide de carbone; et il pouvait bien se faire qu'au milieu d'une atmosphère d'oxide de carbone absolument pur, il se fît un peu de carbure de fer et un peu d'acide carbonique: celui-ci se trouvant aussitôt en présence :nt devait régénérer l'atmosphère d'oxide de c ous voyons d'un autre côté le sérium

se carburer dans la décomposition de son oxalate, en présence de l'oxide de carbone et de l'acide carbonique.

Pour essayer l'action de l'oxide de carbone sur le fer, il fallait nécessairement opérer à une température très élevée et pendant un temps assez long. Comme il nous eût été difficile de faire de telles expériences dans un laboratoire, nous nous sommes adressés à M. Al. Brongniart, qui a bien voulu mettre à notre disposition les fours à porcelaine de la manufacture de Sèvres, dans lesquels nous avons fait les expériences suivantes.

Sur un plateau de terre, nous avons placé divers échantillons de mines de fer et autres; nous les avons recouverts d'un vase renversé et percé de quelques trous. Cet appareil a été placé dans un vase en terre que nous avons rempli de charbon et que nous avons fermé à l'aide d'un obturateur. Enfin le tout a été mis dans un autre vase rempli de charbon et parfaitement fermé et luté. Les échantillons soumis à l'essai se trouvaient donc en présence du charbon, sans contact et à l'abri des gaz oxidans ou réducteurs qui pouvaient émaner du foyer du four à porcelaine. La température a été maintenue, pendant 6 heures environ, au degré nécessaire pour opérer un essai de fer dans un creuset brasqué.

L'appareil retiré du four, nous l'avons démonté avec soin, et nous avons vu que le charbon de l'enceinte extérieure avait été à peine incinéré vis-à-vis les jointures lutées; le charbon de la seconde enceinte ne paraissait pas avoir éprouvé d'altération. Nous avons examiné successivement les échantillons qui nous ont offert les résultats suivans.

1° Du fil de fer doux, de 5 millimètres de diamètre, a été converti en acier.

2° Un morceau d'hématite rouge fibreuse, très compacte, de la grosseur du poing, a donné une masse fendillée, complétement réduite jusqu'au centre. Un fragment, détaché de ce morceau, a été fondu dans une forge et a donné un culot de fonte blanche lamelleuse.

3° Du fer oligiste, renfermé dans des géodes de silice, a offert les mêmes résultats.

4° Divers échantillons d'hydrate, de carbonate et de fer oxidulé, plus ou moins mêlés de gangue, ont été réduits.

5° Des grains d'hydrate de fer, disséminés dans une corne d'Ammon argilocalcaire, ont été ramenés à l'état métallique, malgré l'épaisseur de la gangue.

6° Un morceau de fer titanifère a été désoxidé; nous n'avons pas examiné si l'acide titanique qu'il renfermait l'avait été aussi.

7° Les oxides de cobalt, de nickel, de tungstène et d'étain naturel ont été ramenés à l'état métallique.

8° Les oxides de cérium, de titane et de chrôme n'ont pas été réduits.

9° Du peroxide de manganèse a été ramené à l'état de protoxide; et si la réduction n'a pas été plus loin, cela tient à ce que le protoxide a corrodé son support en formant avec lui un silicate très fusible, qui est irréductible même dans les creusets brasqués.

10° Des cristaux de sulfate de baryte et de chaux ont été convertis en sulfure.

11° 'a éprouvé aucune altération.

Les e, de cérium et de chrôme n'ont

pas été réduits ; et cependant on sait que, dans les creusets brasqués, ces oxides se recouvrent à leur surface qui est en contact avec le charbon, d'une légère pellicule métallique. Cette expérience fait voir qu'un oxide fixe, infusible et irréductible par l'oxide de carbone, peut être ramené à l'état métallique par le contact intime du charbon, mais non par cémentation. On pourrait donc diviser les métaux en plusieurs classes, d'après leur affinité pour l'oxigène : affinité qu'on mesurerait par l'action qu'exercent le carbone, son oxide et divers mélanges d'oxide et d'acide carbonique sur les oxides métalliques.

La 1re classe comprendrait les oxides irréductibles par le charbon ;

La 2e, les oxides réductibles par le contact intime du charbon ;

La 3e, les oxides réductibles par cémentation, c'est-à-dire par l'oxide de carbone pur ;

La 4e, les oxides réductibles par différens mélanges d'oxide de carbone et d'acide carbonique ;

La 5e, les oxides réductibles par la chaleur seule.

Le sulfure de zinc n'a pas été réduit dans nos expériences, et cependant l'on sait qu'il est complétement décomposé dans les creusets brasqués : cela tient à ce que, dans ces derniers, malgré l'infusibilité des matières et la disposition de la brasque, il y a un contact continuel et non cémentation entre le charbon et le sulfure ; car les parties qui se touchent, donnant naissance à du sulfure de carbone et à du zinc, l'un et l'autre volatils, permettent, par leur déplacement, aux autres parties de se toucher à leur tour.

Aux expériences que nous venons de citer, on pouvait objecter que les enceintes poreuses et les luts dont nous nous sommes servis, devaient permettre à l'hydrogène carboné du four à porcelaine (1) de pénétrer jusqu'aux échantillons pour les carburer.

Nous avons fait une expérience semblable dans un tube de porcelaine verni qui, d'après les expériences de M. Thénard, est imperméable aux gaz, et nous l'avons placé dans un petit fourneau alimenté par un soufflet. Dans le tube, nous avons introduit deux capsules alongées de porcelaine, renfermant l'une du charbon, l'autre du fil de fer doux. Nous avons poussé la chaleur jusqu'à ce que le tube entrât en fusion; l'opération terminée, nous avons retiré un culot d'acier bien fondu, qui nous a donné à l'analyse par le chlore sec, 7 millièmes de charbon.

A cette expérience, on pouvait encore objecter que le charbon dont nous nous sommes servis avait pu laisser dégager de l'hydrogène carboné, et que c'était ce gaz qui avait carburé le fer.

Pour lever cette difficulté nous avons fait passer de l'oxide de carbone par sur du fer doux, placé dans un tube de porcelaine. Mais comme la plus légère trace d'acide carbonique pouvait altérer nos résultats, nous avons pris les précautions les plus minutieuses pour nous en débarrasser. L'expérience n'a pas répondu à notre at-

(1) Le gaz qui remplit les fours à porcelaine est tantôt oxidant, tantôt désoxidant. Il n'est pas rare de voir le silicate de cobalt revivifié partiellement, et recouvrir de taches métalliques noirâtres les vases su [illegible] appliqué.

tente; le fer était fondu, mais il était aussi malléable après qu'avant. Ayant remarqué que le culot était entouré de scories provenant de la fusion partielle du tube, et que cette scorie était légèrement colorée en vert par de l'oxide de fer, nous avons pensé que notre gaz n'était pas parfaitement pur, et qu'il devait renfermer des traces d'eau ou d'acide carbonique qui s'étaient opposées à la carburation. Nous avons recommencé cette expérience, en cherchant à purifier davantage notre gaz, mais les résultats ont été les mêmes.

Il nous restait à faire un dernier essai qui devait lever toutes les difficultés; il consistait à chauffer, dans un tube de porcelaine, du fer doux avec du charbon fortement calciné. Pour cela, nous avons pris du charbon qui avait été chauffé, en vase clos, dans un four à porcelaine; nous l'avons mis dans le tube et à distance d'un morceau de fil de fer. La température ayant été portée jusqu'au ramollissement du tube, nous avons arrêté l'opération et nous avons obtenu un culot fondu qui, à l'analyse par le chlore, ne nous a donné que des traces de charbon.

Nous pouvons résumer notre travail dans les trois expériences suivantes.

1° Du fer chauffé en présence du charbon ordinaire se carbure;

2° Du fer chauffé à distance du charbon fortement calciné ne se carbure pas;

3° Les oxides de fer se réduisent à distance du charbon calciné ou non calciné.

Donc, l'hydrogène carboné est la cause de la carburation, et l'oxide de carbone celle de la désoxidation.

A ces conclusions, nous opposerons les considérations suivantes :

1° Dans les Traités de chimie, on trouve que l'hydrogène carboné est décomposé par la chaleur ; cependant, il serait nécessaire de recommencer cette expérience, afin de voir s'il est complétement, et en peu de temps, converti en charbon et en hydrogène ;

2° Il est difficile de concevoir que ce gaz puisse exister, ou exister en assez grande quantité dans les hauts fourneaux, dans le lieu où la carburation se fait : car celle-ci ne paraît pas s'effectuer beaucoup au dessus de la tuyère, et M. Berthier s'est assuré que le charbon retiré par celle-ci ne renfermait plus d'hydrogène.

3° La même difficulté se présente dans les fourneaux de cémentation, dans lesquels le feu dure 15 à 20 jours. Le charbon pourrait-il dégager, pendant tout ce temps, de l'hydrogène carboné ?

Il serait donc nécessaire de faire, dans une de ces fabriques, l'expérience suivante : Il faudrait calciner du charbon pendant 40 à 50 jours et voir si, par la méthode ordinaire de cémentation, il pourrait encore donner de l'acier.

Quoi qu'il en soit, nos expériences démontrent évidemment qu'il n'y a pas de cémentation proprement dite entre les corps fixes et infusibles ; et c'est un fait désormais acquis à la science que la réduction des oxides et la carburation des métaux n'ont lieu que par l'intermède de corps gazeux, qui sont, dans le premier cas, l'oxide de carbone, et dans le second l'hydrogène carboné, et peut être aussi un autre gaz, et qu'enfin l'axiome des anciens [illegible] ne souffre pas d'exception.

Sur la Cémentation du Fer;

Par M. Aug. Laurent.

DEUXIÈME PARTIE.

M. F. Leplay ayant été forcé de faire un long voyage, nos recherches sur la cémentation furent interrompues; j'en portai le résultat à M. Thénard, qui m'engagea à combler les lacunes qui existaient dans notre Mémoire, et surtout à diriger mon attention sur l'action du charbon bien calciné sur le fer au contact.

Je m'empressai de faire cette expérience, croyant bien qu'il ne devrait y avoir aucune réaction. Je mis, dans un tube de porcelaine, du fer doux en contact avec du charbon qui avait été calciné à la température des essais de fer. Le tube fut bouché et placé dans un vase en porcelaine fermé et plein du charbon calciné; le tout fut chauffé dans un four de Sèvres.

Ayant retiré l'appareil, je le démontai, mais au lieu de fer doux je trouvai un culot de fonte à facettes noires très brillantes; le charbon était corrodé çà et là et creusé par les gouttes de fonte qui étaient restées dessus.

Je cherchai d'abord à me rendre compte de cette réaction par la présence d'une trace d'hydrogène carboné qui avait dû former, en regard du charbon, un peu de carbure fusible; celui-ci en contact avec le charbon s'en serait saturé, le percabure aurait dissout du fer, puis du charbon, etc., ainsi de suite; la carburation se serait

donc faite par l'intermédiaire d'une première molécule de fonte liquide.

Je recommençai cette expérience, mais en employant de la plombagine bien pure, cristalline et brillante, qui ne renferme pas d'hydrogène; mais pour plus de sûreté, je l'avais fait calciner pendant 24 heures à 150° du pyromètre de W.

Les résultats furent les mêmes, et j'obtins de la fonte grise. Je cherchai encore à expliquer cette réaction, en supposant que les molécules de fer et de carbone, qui étaient en contact, s'étaient combinées pour former un carbure fusible qui avait dissout alternativement le fer et la plombagine.

L'expérience que je tentais était donc impossible à la température à laquelle j'opérais, il fallait que celle-ci ne fût pas assez élevée pour opérer la fusion de l'acier ou de la fonte, afin qu'on ne pût pas attribuer la carburation à l'intermédiaire d'un liquide.

Les faits suivans nous avaient laissé dans la conviction, M. Leplay et moi, que la carburation ne pouvait se faire que par un gaz, et que celui-ci n'était pas toujours l'hydrogène carboné.

1er Nous avions vu qu'un échantillon de mine de fer siliceux, retiré par la tuyère d'un haut-fourneau, avait été converti en grenailles de fonte, sans qu'il eût changé de forme. Les grenailles étaient séparées les unes des autres par de la silice, le transport du charbon n'avait donc pu se faire par cémentation, c'est-à-dire de molécule à molécule.

2e Dans les fourneaux de cémentation, on a soin de ne p[illegible] barres de fer dans du charbon divisé,

ce qui serait cependant avantageux, si le contact était nécessaire; et il est impossible de supposer qu'une barre de fer, étant en contact avec des morceaux de charbon, par un nombre infiniment petit de points de sa surface, c'est par ceux-ci que filtre tout le charbon qui doit se répandre en tout sens dans la barre.

3e Le charbon qui a déjà servi à la cémentation peut être encore employé pour carburer, quoique moins efficacement, il est vrai; on en mêle toujours avec du charbon ordinaire. Cela serait complétement inutile, si la carburation était due à l'hydrogène carboné.

Rejetant toute idée de contact, je ne vis pas d'autres moyens pour expliquer la cémentation, que de supposer que le carbone était volatil et qu'il pouvait, comme l'arsenic, l'acide arsénieux, le camphre et beaucoup d'autres corps solides, répandre des vapeurs sans entrer en fusion.

Pour le prouver, je taillai un prisme avec de la plombagine qui m'avait servi dans les expériences précédentes; je le plaçai sur un support de porcelaine. Vis-à-vis et très près du prisme, j'assujétis une lame de fer qui en était séparée par de petites dents de porcelaine, afin d'éviter un contact par accident. J'introduisis le petit appareil dans un tube vernissé, rempli de morceaux de plombagine, fermé et placé dans un étui plein de charbon calciné. Le tout fut chauffé à la température des essais de fer dans un four de Sèvres.

L'opération terminée, je fis tremper la lame, elle devint dure et cassante; j'y fis ensuite passer un courant de chlore sec, qui laissa une masse noire de même forme que la lame, et pesant 5 millièmes. Cette masse, calcinée

au contact de l'air, donna un millième de silice, ce qui fait 4 millièmes pour le charbon qui était contenu dans la lame d'acier.

Le charbon est donc volatil. Ce fait paraîtra si extraordinaire à quelques personnes, qu'elles préféreront sans doute admettre jusqu'à nouvel ordre que c'est l'oxide de carbone qui a opéré cette carburation; mais je vais donner d'autres preuves de la volatilité du charbon.

On m'accordera que si l'oxide de carbone se décompose en présence du fer, cela sera dû à l'affinité du métal pour le charbon, et que si cette affinité était nulle, la chaleur ne suffirait pas pour décomposer l'oxide de carbone.

Je fis chauffer dans un tube vernissé et bouché de la plombagine seule; le tube était placé, comme dans les expériences précédentes, dans un étui plein de charbon. L'expérience terminée, le tube fut cassé, et on trouva sa surface intérieure colorée en gris-noirâtre autour de la plombagine; l'intensité de cette tache diminuait avec la distance. On ne peut pas dire que c'est un gaz carburant qui a traversé le tube de l'extérieur à l'intérieur, et qui y a déposé du charbon, car les deux surfaces du tube étaient noires, il est vrai, mais sa cassure était d'une blancheur parfaite.

Voici un autre fait au moins aussi concluant.

M. V. Regnault m'a dit avoir vu des lames de graphite déposées dans les crevasses d'un haut-fourneau; elles n'ont pu se former que par sublimation.

La volatilisation du carbone étant admise, il reste un autre problème à résoudre. Est-ce le charbon à l'état gazeux [illegible] dans l'intérieur du fer pour le carbu-

rer, ou bien existe-t-il une espèce de courant électrique, comme on l'a supposé, qui transporte le charbon dans le fer, par une suite de décomposition et de récomposition de molécule à molécule, comme cela a lieu dans la décomposition de l'eau par la pile?

Les métaux, à la température ordinaire, ou à 100 et 150°, paraissent imperméables aux gaz, même sous d'assez fortes pressions; peut-on en conclure qu'ils le sont également au rouge-blanc, près de leur point de fusion, et lorsque leurs molécules sont écartées par le calorique?

Voici d'abord quelques faits qui, s'ils ne sont pas décisifs, ne sont cependant pas sans valeur.

Ayant fait passer de l'hydrogène ou de l'oxide de carbone sur un morceau d'hématite rouge très compacte, et ayant arrêté l'opération lorsque l'hématite fut ramenée à l'état de deutoxide, je trouvai celui-ci très compacte, à cassure brillante, sans apparence poreuse. L'hydrogène, sans attraction, avait donc traversé une couche de 4 à 5 lignes d'épaisseur. On peut objecter, il est vrai, que l'atome d'oxigène enlevé avait laissé des pores atomiques dans lesquels avait pu filtrer l'hydrogène, et cela est possible, car ayant mis une goutte d'eau sur la cassure du deutoxide, elle fut absorbée. En tout cas, on peut en tirer cette conséquence, c'est que la molécule d'oxigène est bien plus petite que l'espace qui la renferme, puisqu'une molécule d'eau probablement plus volumineuse qu'une molécule d'oxigène, peut traverser les pores dans lesquels celle-ci était renfermée.

Cherchant à me rendre compte de la formation des zéolithes cristallisées qui sont insolubles dans l'eau, et

Aux expériences que nous venons de citer, on pouvait objecter que les enceintes poreuses et les luts dont nous nous sommes servis, devaient permettre à l'hydrogène carboné du four à porcelaine (1) de pénétrer jusqu'aux échantillons pour les carburer.

Nous avons fait une expérience semblable dans un tube de porcelaine verni qui, d'après les expériences de M. Thénard, est imperméable aux gaz, et nous l'avons placé dans un petit fourneau alimenté par un soufflet. Dans le tube, nous avons introduit deux capsules alongées de porcelaine, renfermant l'une du charbon, l'autre du fil de fer doux. Nous avons poussé la chaleur jusqu'à ce que le tube entrât en fusion; l'opération terminée, nous avons retiré un culot d'acier bien fondu, qui nous a donné à l'analyse par le chlore sec, 7 millièmes de charbon.

A cette expérience, on pouvait encore objecter que le charbon dont nous nous sommes servis avait pu laisser dégager de l'hydrogène carboné, et que c'était ce gaz qui avait carburé le fer.

Pour lever cette difficulté nous avons fait passer de l'oxide de carbone pur sur du fer doux, placé dans un tube de porcelaine. Mais comme la plus légère trace d'acide carbonique pouvait altérer nos résultats, nous avons pris les précautions les plus minutieuses pour nous en débarrasser. L'expérience n'a pas répondu à notre at-

---

(1) Le gaz qui remplit les fours à porcelaine est tantôt oxidant, tantôt désoxidant. Il n'est pas rare de voir le silicate de cobalt revivifié partiellement, et recouvrir de taches métalliques noirâtres les vases sur lesquels on l'a appliqué.

tente; le fer était fondu, mais il était aussi malléable après qu'avant. Ayant remarqué que le culot était entouré de scories provenant de la fusion partielle du tube, et que cette scorie était légèrement colorée en vert par de l'oxide de fer, nous avons pensé que notre gaz n'était pas parfaitement pur, et qu'il devait renfermer des traces d'eau ou d'acide carbonique qui s'étaient opposées à la carburation. Nous avons recommencé cette expérience, en cherchant à purifier davantage notre gaz, mais les résultats ont été les mêmes.

Il nous restait à faire un dernier essai qui devait lever toutes les difficultés; il consistait à chauffer, dans un tube de porcelaine, du fer doux avec du charbon fortement calciné. Pour cela, nous avons pris du charbon qui avait été chauffé, en vase clos, dans un four à porcelaine; nous l'avons mis dans le tube et à distance d'un morceau de fil de fer. La température ayant été portée jusqu'au ramollissement du tube, nous avons arrêté l'opération et nous avons obtenu un culot fondu qui, à l'analyse par le chlore, ne nous a donné que des traces de charbon.

Nous pouvons résumer notre travail dans les trois expériences suivantes.

1° Du fer chauffé en présence du charbon ordinaire se carbure;

2° Du fer chauffé à distance du charbon fortement calciné ne se carbure pas;

3° Les oxides de fer se réduisent à distance du charbon calciné ou non calciné.

Donc, l'hydrogène carboné est la cause de la carburation, et l'oxide de carbone celle de la désoxidation.

l'étain et les oxides de ces métaux. Voici les résultats que j'ai obtenus.

Le fer métallique fut changé en deutoxide, et son peroxide fut ramené à l'état de deutoxide.

Les autres métaux n'éprouvèrent pas d'altération; seulement l'étain était recouvert d'une légère pellicule d'oxide.

Quant à leurs oxides, ils furent complétement réduits, même celui d'étain.

Les capsules de porcelaine, dans lesquelles j'avais placé les métaux et leurs oxides, étaient fortement colorées à une assez grande distance du point de contact. Je cite cette expérience à cause du résultat de l'oxidation et de la désoxidation, car pour le transport on pourrait encore prétendre que, puisqu'il y avait contact, la coloration s'est faite par cémentation. Mais voici deux expériences contre lesquelles il est impossible de faire d'objection.

Je fis passer au grand feu de Sèvres trois plaques de porcelaine recouvertes, l'une d'oxide de cobalt, l'autre d'oxide de nickel, et la troisième d'oxide de fer. En les retirant du four, je trouvai l'émail coloré bien fondu. Je plaçai ensuite vis-à-vis et à deux ou trois lignes de distance de chaque surface colorée, une autre plaque de porcelaine blanche; le tout fut passé au grand feu, et en le retirant, je vis que les plaques blanches étaient colorées, l'une faiblement par l'oxide de fer, l'autre fortement en bleu par l'oxide de cobalt, et la dernière fortement en brun par le nickel métallique ou son oxide (1).

---

(1) Je d [illegible] e, parce que je me suis assuré que le mé- [illegible]

tente; le fer était fondu, mais il était aussi malléable après qu'avant. Ayant remarqué que le culot était entouré de scories provenant de la fusion partielle du tube, et que cette scorie était légèrement colorée en vert par de l'oxide de fer, nous avons pensé que notre gaz n'était pas parfaitement pur, et qu'il devait renfermer des traces d'eau ou d'acide carbonique qui s'étaient opposées à la carburation. Nous avons recommencé cette expérience, en cherchant à purifier davantage notre gaz, mais les résultats ont été les mêmes.

Il nous restait à faire un dernier essai qui devait lever toutes les difficultés; il consistait à chauffer, dans un tube de porcelaine, du fer doux avec du charbon fortement calciné. Pour cela, nous avons pris du charbon qui avait été chauffé, en vase clos, dans un four à porcelaine; nous l'avons mis dans le tube et à distance d'un morceau de fil de fer. La température ayant été portée jusqu'au ramollissement du tube, nous avons arrêté l'opération et nous avons obtenu un culot fondu qui, à l'analyse par le chlore, ne nous a donné que des traces de charbon.

Nous pouvons résumer notre travail dans les trois expériences suivantes.

1° Du fer chauffé en présence du charbon ordinaire se carbure;

2° Du fer chauffé à distance du charbon fortement calciné ne se carbure pas;

3° Les oxides de fer se réduisent à distance du charbon calciné ou non calciné.

Donc, l'hydrogène carboné est la cause de la carburation, et l'oxide de carbone celle de la désoxidation.

serait cependant plus favorable, si la carburation était due au contact.

Est-il plus difficile d'expliquer la décarburation de l'acier par le contact de la limaille de fer? Peut-on supposer que le fer (à l'état d'acier) abandonnera par la chaleur le carbone qu'il avait pu absorber, et cela pour le céder à une autre portion de fer.

Cette réaction n'est pas plus difficile à comprendre que la suivante.

Si on chauffe un silicate d'alumine et de plomb dans une enceinte terreuse, l'oxide de plomb se volatilisera peu à peu et l'enceinte l'absorbera.

Cela continuera jusqu'à ce que l'équilibre s'établisse.

Si on enlève le silicate intérieur, et si on le remplace par un silicate non plombeux, l'enceinte dégagera, sous forme de vapeur, une partie de l'oxide de plomb qu'elle avait pris, et celui-ci sera absorbé par le silicate intérieur jusqu'à ce que l'équilibre s'établisse de nouveau. Ce fait est bien connu des potiers, quoiqu'ils ne l'expliquent pas.

L'acier, placé dans une enceinte terreuse, répandra autour de lui une atmosphère de carbone, la présence de celle-ci empêchera l'acier d'en dégager davantage; mais si l'enceinte, au lieu d'être terreuse, est formée d'un corps qui a de l'affinité pour le charbon, comme le fer, l'atmosphère sera absorbée; l'acier dégagera une nouvelle atmosphère de carbone, qui sera absorbée de nouveau et ainsi de suite, jusqu'à ce que l'équilibre s'établisse entre le fer et l'acier.

Les th[illegible]us avons exposées, M. Leplay et moi, po[illegible] porter quelques améliorations

ce qui serait cependant avantageux, si le contact était nécessaire; et il est impossible de supposer qu'une barre de fer, étant en contact avec des morceaux de charbon, par un nombre infiniment petit de points de sa surface, c'est par ceux-ci que filtre tout le charbon qui doit se répandre en tout sens dans la barre.

3e Le charbon qui a déjà servi à la cémentation peut être encore employé pour carburer, quoique moins efficacement, il est vrai; on en mêle toujours avec du charbon ordinaire. Cela serait complétement inutile, si la carburation était due à l'hydrogène carboné.

Rejetant toute idée de contact, je ne vis pas d'autres moyens pour expliquer la cémentation, que de supposer que le carbone était volatil et qu'il pouvait, comme l'arsenic, l'acide arsénieux, le camphre et beaucoup d'autres corps solides, répandre des vapeurs sans entrer en fusion.

Pour le prouver, je taillai un prisme avec de la plombagine qui m'avait servi dans les expériences précédentes; je le plaçai sur un support de porcelaine. Vis-à-vis et très près du prisme, j'assujétis une lame de fer qui en était séparée par de petites dents de porcelaine, afin d'éviter un contact par accident. J'introduisis le petit appareil dans un tube vernissé, rempli de morceaux de plombagine, fermé et placé dans un étui plein de charbon calciné. Le tout fut chauffé à la température des essais de fer dans un four de Sèvres.

L'opération terminée, je fis tremper la lame, elle devint dure et cassante; j'y fis ensuite passer un courant de chlore sec, qui laissa une masse noire de même forme que la lame, et pesant 5 millièmes. Cette masse, calcinée

Rapport fait à l'Académie des Sciences par M. Arago sur des Appareils de Filtrage de M. Henri de Fonvielle.

L'Académie nous a chargés, MM. Gay-Lussac, Magendie, Robiquet et moi, d'examiner un appareil de filtrage de M. Henri de Fonvielle. La question du filtrage est si importante, si vivement agitée aujourd'hui; l'autorité supérieure, les administrations municipales de nos principales villes, de simples particuliers consultent si fréquemment l'Académie à ce sujet, qu'il nous a paru utile d'envisager le problème dans son ensemble. C'était d'ailleurs le meilleur moyen d'apprécier convenablement les nouveaux procédés sur lesquels nous étions appelés à nous prononcer.

Les hommes se servent pour leur boisson, pour préparer leurs alimens, pour les besoins de propreté et pour des usages industriels, de l'eau de citerne, de l'eau de puits, de l'eau de source, de l'eau de rivière. Ces quatre sortes d'eau ont une origine commune, la pluie. L'eau de pluie est, en général, d'une telle pureté, qu'on ne parvient guère à y découvrir quelques matières étrangères qu'en faisant usage des réactifs chimiques les plus délicats.

Les citernes construites avec des matériaux choisis, seraient donc le meilleur moyen de se procurer de l'eau excellente [illegible] boisson, si la pluie y tombait directement, si [illegible] pas les ordures, la poussière,

ce qui serait cependant avantageux, si le contact était nécessaire ; et il est impossible de supposer qu'une barre de fer, étant en contact avec des morceaux de charbon, par un nombre infiniment petit de points de sa surface, c'est par ceux-ci que filtre tout le charbon qui doit se répandre en tout sens dans la barre.

3e Le charbon qui a déjà servi à la cémentation peut être encore employé pour carburer, quoique moins efficacement, il est vrai ; on en mêle toujours avec du charbon ordinaire. Cela serait complétement inutile, si la carburation était due à l'hydrogène carboné.

Rejetant toute idée de contact, je ne vis pas d'autres moyens pour expliquer la cémentation, que de supposer que le carbone était volatil et qu'il pouvait, comme l'arsenic, l'acide arsénieux, le camphre et beaucoup d'autres corps solides, répandre des vapeurs sans entrer en fusion.

Pour le prouver, je taillai un prisme avec de la plombagine qui m'avait servi dans les expériences précédentes; je le plaçai sur un support de porcelaine. Vis-à-vis et très près du prisme, j'assujétis une lame de fer qui en était séparée par de petites dents de porcelaine, afin d'éviter un contact par accident. J'introduisis le petit appareil dans un tube vernissé, rempli de morceaux de plombagine, fermé et placé dans un étui plein de charbon calciné. Le tout fut chauffé à la température des essais de fer dans un four de Sèvres.

L'opération terminée, je fis tremper la lame, elle devint dure et cassante ; j'y fis ensuite passer un courant de chlore sec, qui laissa une masse noire de même forme que la lame, et pesant 5 millièmes. Cette masse, calcinée

élevés. La nature et la proportion des matières étrangères dont l'eau de source se trouve imprégnée, dépend aussi de l'étendue du trajet qu'elle a fait au sein de la terre, et de l'espèce de roches qu'elle y a rencontrées. Supposez ces roches d'une certaine nature, et le pays abondera en sources minérales. Admettez que la descente verticale du liquide ait quelque étendue, et l'eau surgira à l'état thermal.

Chaque rivière charrie vers la mer les eaux d'une source principale et celles d'un certain nombre de sources de moindre importance, qui s'ajoutent aux premières dans leur trajet. Sous le rapport de la composition chimique, les eaux d'une rivière sembleraient ainsi devoir être une sorte de moyenne entre les eaux de toutes les sources de la contrée environnante; mais il faut remarquer cependant, qu'au moment de fortes averses (et sur un bassin de rivière un peu étendu, quel est le jour où çà et là il n'y en a point?) les eaux pluviales ne s'infiltrent pas à beaucoup près dans la terre en totalité; qu'elles coulent à la surface du sol et sur les pelouses des bois et des coteaux, en assez grande abondance et avec rapidité; que dans ce trajet extérieur, elles doivent dissoudre très peu de matière étrangère comparativement à la proportion dont elles se seraient chargées si, divisées en très minces filets, chacune de leurs molécules, pour ainsi dire, avait pu isolément et pendant un temps fort long, se trouver en contact avec les principes solubles du terrain. A cette circonstance, tout en faveur de la pureté de l'eau de rivière, il faut ajouter que le carbonate de chaux, par exemple, est dissous à l'aide d'un excès d'acide; que cet excès se dégage pendant la longue expo-

sition de l'eau à l'air, et que, dès lors, le carbonate se précipite.

Ces remarques, au surplus, ne doivent être considérées que d'un point de vue général. Il ne serait pas difficile, en effet, sans s'écarter des règles connues de la géologie, d'imaginer, et même de trouver des dispositions de terrain dans lesquelles les puits; les sources, donneraient de l'eau pure, et les rivières voisines, au contraire, de l'eau fort imprégnée de matières salines. Tout ce que nous avons voulu faire, c'est d'expliquer comment l'inverse arrive ordinairement, comment l'eau de la Seine et celle de la Garonne, par exemple, sont notablement plus pures que les eaux de la plupart des sources et des puits des contrées que traversent deux rivières.

L'avantage d'une plus grande pureté dans l'eau des rivières considérées chimiquement, est, au reste, bien plus que compensé par leur manque habituel de limpidité : à chaque averse, les eaux torrentielles, pendant leur course précipitée, se chargent de terre végétale, de glaise, de graviers, de toutes sortes de détritus qu'elles arrachent au sol, et l'ensemble de ces matières est entraîné, pêle-mêle, jusque dans le lit des rivières. Chacun doit comprendre maintenant pourquoi les mariniers et même les ingénieurs appellent quelquefois les crues des *troubles*.

Les proportions de matières étrangères tenues en suspension dans l'eau pendant les crues, pendant les plus fortes troubles, ne sont pas les mêmes, ainsi qu'on devait s'y attendre, dans les différentes rivières. Dans la Seine cette proportion s'élève quelquefois jusqu'à $\frac{1}{2000}$.

Ainsi, celui qui boirait dans sa journée trois litres d'eau de Seine non filtrée, à l'époque des plus fortes crues, chargerait son estomac d'un gramme et demi de matières terreuses. Quel pourrait être, à la longue, l'effet de ces matières sur la santé? La question, vivement controversée, a laissé les médecins et les ingénieurs hydrauliciens fort divisés d'opinion. Faute d'expériences exactes, on s'est déterminé, de part et d'autre, d'après des systèmes arrêtés d'avance. On ne nous trouvera certainement pas trop sévères dans notre jugement, si nous ajoutons qu'un des partisans déclarés des eaux troubles, se fondait sur cette prétendue observation que les animaux, que les troupeaux, surtout, ne commencent à se désaltérer dans les marcs qu'ils rencontrent sur leur chemin, qu'après en avoir fortement agité la vase avec leurs pieds! Au surplus, toute considération de salubrité mise de côté, il est certainement fort désagréable de boire de l'eau chargée de limon. Dans tous les temps et dans tous les pays, la limpidité a semblé la condition nécessaire du liquide destiné à la boisson de l'homme; voilà pourquoi avant l'invention, ou plutôt avant le perfectionnement des procédés de filtrage, les anciens ne se croyaient pas dispensés de creuser à grands frais des puits profonds, ou d'aller, par de magnifiques aqueducs, chercher au loin des sources naturelles, lors même que de grands fleuves ou de larges rivières traversaient leurs villes.

C'est par son mouvement rapide à travers les terres, que l'eau se charge de limon. Par le repos, ce limon se précipite [illegible] liquide reprend sa limpidité naturelle. Rien, [illegible] de plus simple que ce moyen de

clarification ; malheureusement il est d'une excessive lenteur.

On peut déduire des expériences très intéressantes, et des calculs faits à Bordeaux par M. Leupold, qu'après 10 jours de repos absolu, l'eau de la Garonne, prise en temps de crue ou de *souberne*, ne serait pas encore revenue à sa limpidité naturelle. Au commencement, il est vrai, les plus grosses matières se précipitent très vite, mais les plus fines descendent avec une lenteur désolante.

Le repos ne pourrait donc pas être adopté comme méthode définitive de clarification des eaux destinées à l'alimentation des grandes villes. Qui ne voit, en effet, qu'il ne faudrait pas moins de 8 à 10 bassins séparés, ayant chacun assez de capacité pour contenir toute l'eau nécessaire à la consommation d'un jour ? Ajoutons que, dans certaines localités, et surtout dans certaines saisons, des eaux exposées en plein air et qui resteraient immobiles, stagnantes, pendant huit à dix jours consécutifs, contracteraient un mauvais goût, soit à cause de la putréfaction des insectes sans nombre qui y tomberaient de l'atmosphère, soit à cause des phénomènes de végétation dont leur surface deviendrait le siége.

Le repos de l'eau peut, toutefois, être considéré comme un moyen de la débarrasser de tout ce qu'elle renferme en suspension de plus lourd, de plus grossier. C'est sous ce point de vue seulement que des bassins, que des récipiens de dépôt ont été préconisés et établis en Angleterre et en France.

La science ou plutôt le hasard a fait découvrir un

moyen de hâter considérablement, de rendre presque instantanée, la précipitation des matières terreuses tenues en suspension dans l'eau. Ce moyen consiste à y jeter de l'alun en poudre. Il est constant, il est avéré qu'à Paris, le gros limon charrié par la Seine, s'agglomère en stries longues, épaisses, et qu'il se dépose, très promptement, dès que l'eau est alunée. La théorie de cette opération mérite de fixer l'attention des chimistes. Aujourd'hui, elle n'est pas assez certaine pour qu'on puisse affirmer que le même effet aurait lieu indistinctement avec le limon de toutes les rivières. Le doute, à cet égard, semble d'autant plus permis que la clarification par l'alun n'est pas toujours complète ; que certaines matières très fines échappent à l'action de ce sel, restent en suspension dans le liquide, et le rendent encore louche quand toutes les stries ont disparu. S'il est vrai que l'eau, après avoir été alunée, ait besoin de subir une filtration ordinaire, on concevra aisément pourquoi l'emploi de l'alun, comme moyen de clarification, n'est pas devenu général. D'ailleurs, le prix de ce sel s'ajouterait à celui de l'eau filtrée, et l'augmentation ne serait peut-être pas à dédaigner dans un système d'opérations exécuté très en grand. Ce qui forme, au reste, contre ce procédé, une objection plus sérieuse, c'est qu'il altère la pureté chimique de l'eau de rivière, c'est qu'il y introduit un sel qu'elle ne contenait pas, c'est qu'en supposant ce sel entièrement inactif dans de certaines proportions, les consommateurs peuvent craindre qu'un jour, sur 100, sur 200, sur 1000 si l'on veut, ces proportions soient notablement dépassées ; car il suffirait pour cela de la négligence, de

l'erreur d'un ouvrier. L'un de nous (le rapporteur de la commission) parlait un jour de l'alunage de l'eau à un ingénieur anglais qu'une longue habitude avait mis fort au courant des préoccupations du public, et qui se lamentait devant lui sur l'imperfection actuelle des moyens de purification. Ah ! que me proposez-vous, répondit-il sur-le-champ : *L'eau, comme la femme de César, doit être à l'abri du soupçon !*

Voilà, sous une forme peut-être singulière, mais vraie, la condamnation définitive de tout moyen de clarification qui introduira dans l'eau de rivière quelque nouvelle substance dont elle était d'abord chimiquement dépourvue ; voilà pourquoi les tentatives les plus récentes des ingénieurs, se sont toutes dirigées vers l'emploi des matières inertes, ou qui, du moins, ne peuvent rien céder à l'eau. Ces matières sont du gravier plus ou moins gros, du sable plus ou moins fin, du charbon pilé.

L'idée d'appliquer du gravier et du sable à la clarification des eaux troubles, a été certainement suggérée aux hommes par la vue de tant de sources naturelles qui sourdent de terrains sableux avec une limpidité remarquable ; aussi remonte-t-elle à une époque très ancienne ; aussi l'avons-nous retrouvée, par exemple, dans la grande citerne du palais ducal de Venise. Un banc de sable fin ne paraît devoir agir dans une opération de filtrage que comme un amas de tuyaux capillaires sinueux, à travers lesquels les molécules liquides peuvent passer, tandis que les matières terreuses suspendues au milieu d'elles sont arrêtées par le seul effet de leurs plus fortes dimensions.

Depuis les travaux de Lowitz, de Berthollet, de Saussure, de Figuier, de MM. Bussy, Payen, et de quelques autres chimistes, tout le monde sait que le charbon a la propriété d'absorber les matières résultant de la putréfaction des corps organiques; le rôle que joue le charbon dans la purification de l'eau ne saurait donc être douteux.

Envisagé du point de vue de la théorie, l'art du clarificateur semble à peu près complet; il n'en est pas de même, tant s'en faut, sous le rapport économique et industriel : il n'en est plus ainsi, particulièrement, lorsqu'on veut conduire les opérations sur une vaste échelle.

De grands essais de filtrage ont été faits naguère chez nos voisins d'outre-mer, et surtout à *Glasgow*. C'est par millions qu'il faudrait compter les sommes qu'on y a employées. Ces essais cependant n'ont pas réussi; ils sont devenus, au contraire, la cause de la ruine de plusieurs puissantes compagnies.

Ceux qui s'occupent de la recherche de procédés destinés à l'industrie, peuvent certainement trouver d'excellens guides dans les phénomènes naturels, mais à la condition expresse qu'ils ne se laisseront pas séduire par des similitudes imparfaites. Telle a été, nous pouvons l'affirmer, la principale origine des fautes commises en Écosse. Certaines sources, se disait-on, coulent uniformément, sans interruption; depuis des siècles elles donnent la même quantité d'eau claire; pourquoi n'en serait-il pas ainsi d'une source artificielle placée dans des conditions analogues. Mais, d'abord, est-il certain que ces sources naturelles dont on parle tant, n'aient pas éprouvé

de diminution ; où sont même les jaugeages modernes ; qui a comparé soigneusement et chaque année, les produits avec la quantité de pluie tombée? D'ailleurs, et c'est par là surtout que péchait la comparaison des ingénieurs écossais, dans la source artificielle, la couche filtrante aura toujours une étendue circonscrite, bornée ; pour les eaux de la source naturelle, au contraire, la clarification s'opère quelquefois dans des bancs de sable qui occupent des provinces entières et sur une eau à peine trouble. L'engorgement des tuyaux capillaires filtrans sera très rapide dans le premier cas, quoiqu'il soit lent et presque insensible dans le second.

En résultat, aucune méthode artificielle de filtrage ne pourra réussir, si l'on n'a pas des moyens prompts, économiques et certains de nettoyer les filtres. La seule des huit grandes compagnies de Londres qui clarifie son eau, la compagnie de Chelsea, est arrivée au but en construisant trois vastes bassins communiquant entre eux ; dans les deux premiers, se déposent, par le repos, les matières les plus grossières ; dans le troisième, l'eau traverse une couche épaisse de sable et de gravier où elle se clarifie définitivement. Quand l'eau de ce troisième bassin s'est entièrement écoulée, la masse filtrante de sable est à nu ; des ouvriers armés de râteaux enlèvent alors la couche superficielle que le sédiment a fortement salie, et la remplacent par du nouveau sable.

Ici se présente une réflexion. Ce n'est pas inutilement, sans doute, que l'ingénieur habile de la compagnie de Chelsea a donné une épaisseur de 6 pieds anglais à sa masse filtrante ; les couches superficielles, celles que des

ouvriers arrachent de temps en temps, agissent sans aucun doute plus fortement que les autres; mais les couches inférieures ne sont pas non plus sans action; mais elles, aussi, doivent peu à peu s'engorger et diminuer les produits journaliers du filtre; mais il arrivera une époque où la masse tout entière aura besoin d'être renouvelée; cette nécessité, si l'on avait voulu la prévoir, eût exigé l'établissement d'un quatrième bassin semblable au troisième, et comme lui d'un acre d'étendue; et la dépense totale de construction se fût élevée de 300,000 à 400,000 francs; et la manipulation du filtre, qui annuellement ne coûte pas moins de 25,000 fr., se serait encore accrue.

Faut-il s'étonner si, en présence des grands frais de la compagnie de Chelsea pour une filtration de 10,000 mètres cubes d'eau par jour, correspondant à environ 500 pouces de fontainier, les autres compagnies anglaises ont toutes répondu, dans une enquête solennelle faite devant le parlement, que, si on les obligeait à filtrer l'eau de la Tamise, leurs prix de vente devraient inévitablement s'accroître de 15 pour 100.

Le système que M. l'ingénieur civil *Robert Thom* a introduit à Greenock, en 1828, a sur celui de Chelsea l'avantage que le nettoiement s'effectue de lui-même, que toute la masse de sable filtrante y est assujétie. Cette masse forme une couche de 5 pieds anglais d'épaisseur. L'eau peut à volonté entrer dans le bassin que le sable remplit, par dessus ou par dessous. Si la filtration s'est opérée, par exemple, en descendant, dès qu'on s'aperçoit que le f , qu'il devient paresseux, on fait,

pendant quelque temps, arriver l'eau par dessous, et, dans son mouvement ascensionnel, elle emporte les sédimens, par la partie supérieure, dans un conduit de décharge destiné à les recevoir.

En France, jusqu'ici, la filtration de l'eau n'a pas été tentée très en grand. Dans les établissemens d'ailleurs fort estimables où cette opération s'effectue à Paris, on se sert d'un grand nombre de petites caisses prismatiques, doublées en plomb, ouvertes par le haut, et contenant à leur partie inférieure une couche de charbon comprise entre deux couches de sable. Ce sont, à vrai dire, les anciens filtres brevetés de MM. Smith, Cuchet et Montfort. Quand les eaux de la Seine et de la Marne arrivent à Paris très chargées de limon, les matières dépuratrices contenues dans ces diverses caisses, ou au moins leurs couches supérieures ont besoin d'être renouvelées ou remaniées tous les jours et même deux fois par jour.

Chaque mètre superficiel de filtre donne environ 3,000 litres d'eau clarifiée par 24 heures; il faudrait donc 7 mètres superficiels ou 7 caisses cubiques d'un mètre de côté, par pouce de fontainier, et 7,000 caisses pareilles pour le service d'une ville où la consommation serait de 1,000 pouces.

Il y a un moyen très simple d'augmenter le produit de ces petites caisses : c'est de les fermer hermétiquement et de faire passer l'eau à travers la matière filtrante, non pas à l'aide de son seul poids ou d'une faible charge, mais par l'action d'une forte pression.

Voilà, Messieurs, dans les procédés de filtrage de

l'eau, l'une des améliorations qu'a proposées et déjà réalisées l'auteur du mémoire renvoyé à notre examen.

Le filtre de M. Henri de Fonvielle, à l'Hôtel-Dieu, quoiqu'il n'ait pas un mètre d'étendue superficielle, donne par jour avec 88 centimètres de pression de mercure (une atmosphère et $\frac{1}{6}$) 50,000 litres au moins d'eau clarifiée. Ce nombre déduit de l'examen des divers services de l'Hôpital, est une petite partie de ce que l'appareil fournirait si la pompe alimentaire était perpétuellement en charge; dans certains momens nous avons trouvé, en effet, par des expériences directes, que le filtre donnait jusqu'à 95 litres par minute. Ce serait donc près de 137,000 litres en 24 heures, ou près de 7 pouces de fontainier. En nous en tenant aux premiers nombres, nous aurions déjà 17 fois plus de produit que par les procédés actuellement en usage.

Depuis que M. de Fonvielle a présenté son mémoire, depuis surtout que les résultats de l'expérience de l'Hôtel-Dieu sont connus, plusieurs personnes, et, entre autres, M. Ducommun, ont réclamé comme une invention qui leur appartiendrait, l'emploi de la pression pour le filtrage de l'eau. Dans la rigueur mathématique ces réclamations pourraient être soutenues; car, du plus au moins, il est indubitable que dans tous les appareils existans ou seulement connus par des brevets, que dans les systèmes surtout où la clarification s'effectue par un mouvement ascendant du liquide, il y a pression, ne fût-ce que de quelques centimètres; mais envisagée sous le point de vue industriel, la question est toute différente : il s'[illegible]alors de savoir si personne, avant l'auteur

du mémoire, avait proposé d'effectuer la filtration de l'eau dans des vases *hermétiquement clos* qui permissent de ne rien perdre de la pression que la situation des lieux, ou la force des machines voisines, pouvait donner; si personne avant M. de Fonvielle avait disposé les matières filtrantes de telle manière que de *fortes* pressions ne bouleversassent pas les diverses couches ; si personne, enfin, avant les essais de l'Hôtel-Dieu, avait constaté, qu'une filtration rapide donnerait, quant à la limpidité, des résultats entièrement satisfaisans. Sous ces divers rapports les droits de M. de Fonvielle nous semblent incontestables. L'enquête parlementaire que nous avons déjà citée, nous apprendrait, au besoin, qu'en Angleterre ce n'est pas sans y avoir songé que les ingénieurs opèrent la filtration sous de faibles pressions ; que plusieurs ont adopté ce parti après une discussion, dans laquelle, il est vrai, des erreurs manifestes d'hydraulique devaient les égarer ; en France nous trouverions partout, et particulièrement dans le bel établissement des eaux minérales artificielles du Gros-Caillou, une forte pression disponible entièrement délaissée. Nous verrions, enfin, M. Ducommun, dont le nom est si honorablement connu dans ce genre d'industrie, se servir à l'Hôtel-Dieu de trois cuves pour clarifier 15 hectolitres en 24 heures, tandis qu'une seule de ces mêmes cuves modifiée par M. de Fonvielle, donnait dans le même temps, suivant un rapport que M. Desportes, administrateur des Hôpitaux, nous a remis, 900 hectolitres d'eau parfaitement filtrée au lieu de 15.

Au surplus, l'emploi des fortes pressions n'est admis-

sible, qu'en le combinant avec un autre procédé dont personne ne conteste l'invention à l'auteur du mémoire.

On a vu qu'en temps de hautes eaux, un filtre d'un mètre superficiel, a besoin d'être nettoyé une fois au moins tous les jours, quoiqu'il ne clarifie en 24 heures que 3,000 litres d'eau. Il semble, au premier aspect, que le filtre de M. de Fonvielle qui en tamise 17 fois plus, s'engorgera 17 fois davantage, qu'il faudra le nettoyer d'heure en heure. Il n'en est rien toutefois : le filtre de l'auteur du mémoire ne se nettoie pas plus souvent que les filtres ordinaires. Ce résultat s'explique assez simplement quand on remarque que sous une faible pression, un filtre n'agit en quelque sorte que par sa surface, que le limon y pénètre à peine, tandis que sous l'action d'une pression considérable, au contraire, il peut s'y enfoncer profondément. Personne ne niera que s'il passe plus d'eau trouble en un temps donné, il ne doive y avoir plus de matière terreuse déposée ; mais si cette matière se trouve disséminée dans une plus grande profondeur de sable, la perméabilité du filtre peut ne pas en être plus fortement altérée ; seulement le nettoyage doit devenir beaucoup plus difficile ; eh bien ! c'est en cela surtout que les nouveaux procédés sont dignes d'attention.

Nous avons déjà dit qu'à Greenock, quand le filtrage s'est opéré du haut en bas, l'ingénieur Robert Thom nettoie la masse de sable en y faisant passer rapidement dans la direction contraire, c'est-à-dire de bas en haut, une gran[illegible]ntité de liquide. Ce procédé peut suffire

si les filtres ne sont engorgés que très près de la surface; mais les filtres de M. de Fonvielle exigent des moyens plus puissans : ces moyens, l'auteur les a trouvés dans l'action de deux courans contraires, dans les chocs, dans les secousses brusques, dans les remous qui en résultent. Pour nettoyer le filtre hermétiquement fermé de l'Hôtel-Dieu, l'ouvrier chargé de cette opération ouvre tout-à-coup, simultanément ou presque simultanément, les robinets des tuyaux qui mettent le dessus et le dessous de l'appareil en communication avec le réservoir élevé ou avec le corps de pompe qui renferment l'eau alimentaire. Le filtre se trouve ainsi traversé brusquement et en sens opposés par deux forts courans dont l'effet nous semble pouvoir être assimilé à celui du froissement que la blanchisseuse fait éprouver au linge qu'elle manipule; ces courans, en tout cas, ont certainement la propriété de détacher du gravier filtrant, des matières terreuses qui, sans cela, y seraient restées adhérentes. Nous ne pouvons avoir aucun doute sur la grande utilité de ce conflit des deux courans opposés; car après avoir nettoyé le filtre de l'Hôtel-Dieu à la manière de M. l'ingénieur Thom, nous voulons dire à l'aide d'un courant ascendant; car, après nous être assurés que ce même courant ascendant ne donnait au robinet de dégorgement que de l'eau limpide, dès qu'on manœuvrait les deux autres robinets, l'eau sortait au contraire du filtre dans un état de saleté extrême. Pour le dire en passant, les malades témoins de l'opération exprimaient hautement leur surprise en voyant, à quelques secondes d'intervalle, la même fontaine fournir, tantôt une épaisse bouillie

jaunâtre, et tantôt de l'eau claire comme du cristal.

Ajoutons à tant de détails, que le procédé dont vous nous aviez chargés de vous rendre compte, a reçu l'épreuve du temps; que depuis plus de huit mois, il est en action à l'Hôtel-Dieu; que depuis plus de huit mois, une même couche de sable de moins d'un mètre superficiel, y fonctionne sans interruption; qu'on n'a point eu à la renouveler; que cependant, dans cet intervalle, la Seine a été extrêmement bourbeuse, et qu'en cavant tout au plus bas, 12 millions de litres d'eau (12000 mètres cubes) ont traversé l'appareil. Aussi, bien qu'à raison de diverses circonstances, nous ayons dû renoncer à faire des essais sur ce que l'auteur du mémoire attend d'avantageux du partage des épaisses couches filtrantes actuelles, en couches minces séparées les unes des autres; en nous en tenant exclusivement à ce que nous avons suffisamment étudié, nous n'hésitons pas à dire qu'en montrant la possibilité de clarifier de grandes quantités d'eau avec de très petits appareils, M. Henri de Fonvielle a fait faire un pas important à l'art.

FIN DU TOME SOIXANTE-CINQUIÈME.

Jours.	Heures du matin. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Midi. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Heures du soir. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Heures du soir. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Thermomètre. Maxim.	Minim.	ÉTAT DU CIEL A MIDI.	VENTS A MIDI.
1	752,84	+16,0		752,25	+18,9		751,47	+23,5		752,39	+19,5		+23,6	+14,0	Couvert.	S. S. O.
2	753,58	+20,2		752,67	+23,0		752,30	+23,6		750,82	+22,1		+26,9	+17,3	Couvert.	S. S. O.
3	754,39	+17,2		752,64	+17,2		754,39	+20,8		754,80	+17,7		+21,3	+17,0	Couvert.	S. S. O.
4	756,71	+18,8		756,43	+22,2		757,22	+22,8		758,30	+18,3		+23,4	+14,3	Très nuageux.	S. S. O.
5	759,46	+18,0		759,10	+20,4		758,64	+21,1		758,78	+19,4		+22,2	+15,0	Couvert.	N. N. O.
6	758,73	+20,7		758,52	+23,9		757,96	+24,5		758,65	+20,5		+25,0	+14,5	Très nuageux.	E. N. E.
7	761,09	+20,0		760,94	+22,3		760,86	+23,8		761,57	+19,6		+25,0	+15,0	Nuageux.	E. N. E.
8	761,19	+17,7		760,42	+20,5		759,65	+22,5		759,04	+18,6		+22,7	+14,5	Couvert.	N. N. E.
9	756,22	+18,4		755,33	+22,3		753,93	+23,7		753,13	+20,6		+24,6	+13,2	Très nuageux.	E.
10	753,56	+25,5		753,46	+27,0		752,68	+25,1		752,78	+19,0		+27,8	+17,5	Couvert.	S. E.
11	754,88	+22,2		754,72	+26,0		754,62	+24,5		755,30	+19,6		+28,7	+16,0	Beau.	S. O.
12	755,82	+23,0		755,43	+25,5		755,02	+26,2		757,57	+19,6		+27,0	+15,5	Eclaircies.	O. N. O.
13	760,48	+17,0		760,87	+21,2		760,41	+22,8		761,15	+20,0		+23,8	+15,0	Nuageux.	N. O.
14	761,44	+20,0		761,53	+23,5		760,25	+25,2		760,13	+21,8		+25,8	+14,0	Quelques nuages.	N.
15	759,24	+19,5		757,76	+20,8		756,77	+23,1		756,75	+21,6		+24,0	+18,2	Couvert.	N.
16	756,27	+23,8		756,17	+26,5		755,51	+27,4		756,39	+20,9		+28,0	+18,4	Serein.	E. S. E.
17	757,10	+24,1		757,12	+26,8		756,99	+27,0		758,56	+21,7		+28,3	+17,1	Nuageux.	S.
18	760,55	+23,2		760,05	+27,6		759,54	+29,1		759,64	+23,1		+30,5	+17,7	Beau.	S. O.
19	[illegible]	[illegible]25,9		757,93	+29,4		755,76	+29,7		754,72	+24,3		+31,1	+18,0	Quelques nuages.	E.
20	[illegible]	+26,5		755,77	+27,8		755,98	+29,4		758,07	+22,4		+30,3	+20,1	Quelques nuages.	O. S. O.
21	760,[illegible]	+22,9		760,93	+24,0		760,56	+26,0		761,18	+20,2		+26,7	+16,0	Beau ciel.	O. S. O.
22	762,42	+21,5		762,16	+25,0		761,44	+25,6		760,94	+21,8		+26,4	+16,0	Très nuageux.	O.
23	759,27	+17,4		758,13	+25,8		757,11	+26,6		757,45	+21,5		+27,6	+18,2	Très nuageux.	N. O.
24	758,20	+16,5		758,64	+18,5		758,58	+19,8		759,67	+16,9		+20,9	+15,9	Nuageux.	N.
25	760,60	+18,0		759,97	+19,0		759,34	+20,5		759,20	+16,5		+21,1	+11,0	Serein.	E. N. E.
26	757,70	+14,2		755,82	+24,8		754,09	+27,6		755,88	+22,4		+28,5	+ 9,9	Serein.	S. S. O.
27	758,72	+17,1		759,11	+17,0		759,09	+18,7		760,74	+14,6		+19,2	+13,8	Eclaircies.	N. E.
28	757,48	+18,8		754,78	+17,8		754,55	+15,2		750,20	+13,2		+18,0	+ 9,5	Couvert.	S. S. E.
29	745,05	+20,8		745,72	+20,2		745,10	+20,6		745,14	+16,5		+21,0	+14,4	Pluie.	S. S. O.
30	[illegible]40,96	+18,7		742,72	+17,3		745,15	+16,9		748,04	+12,6		+20,8	+16,5	Pluie.	O. S. O. fort.
31	[illegible]	[illegible]		744,93	+16,9		744,11	+16,5		743,27	+12,7		+18,7	+10,5	Très nuageux.	S. O.
	[illegible]	[illegible]		756,15	+21,8		755,91	+23,3		756,03	+19,5		+24,2	+15,0	Moyenne du 1er au 10.	Pluie en centimètres
	[illegible]	[illegible]		757,72	+25,5		757,08	+26,4		757,81	+21,5		+27,7	+17,0	Moyenne du 11 au 20.	Cour. 4,755
	[illegible]	[illegible]		754,63	+20,6		754,19	+21,2		754,37	+17,1		+22,6	+15,8	Moyenne du 21 au 31.	Terrasse . . . 4,410
	[illegible]	[illegible]		[illegible]	+22,2		755,71	+23,6		756,01	+19,5		+24,9	+15,5	Moyennes du mois	+ 20,1

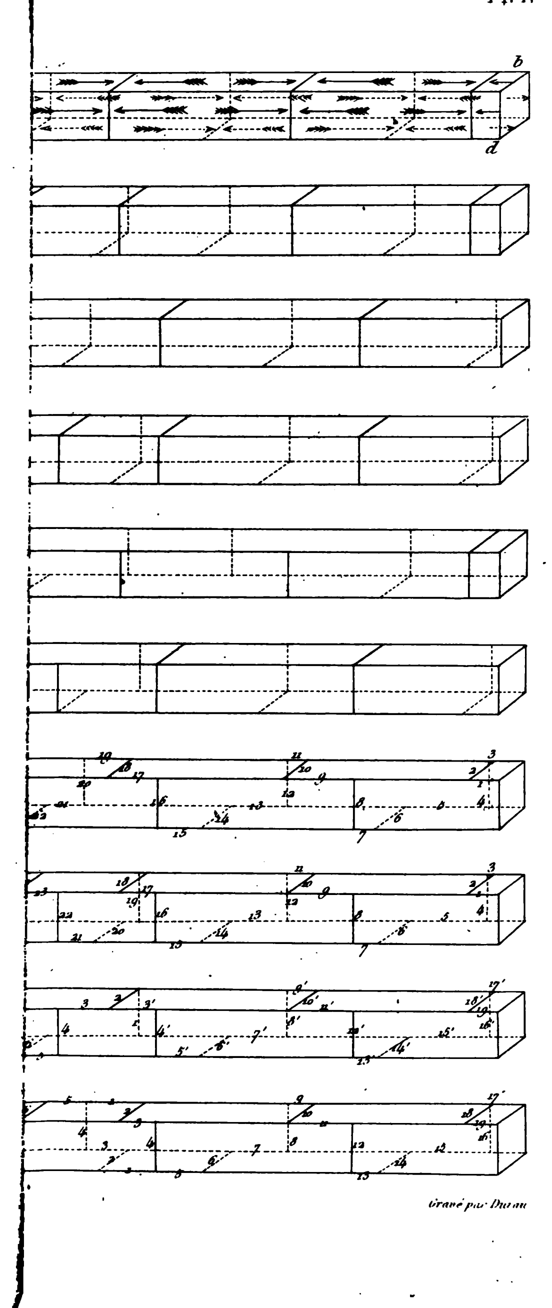
TABLE DES MATIERES

CONTENUES

DANS CE VOLUME.

FIN DE LA TABLE.

Pl. I.



Gravé par Duran

Pl. II.

Gravé par Duran



